

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/009128

International filing date: 19 May 2005 (19.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-252289
Filing date: 31 August 2004 (31.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 8 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 5 2 2 8 9

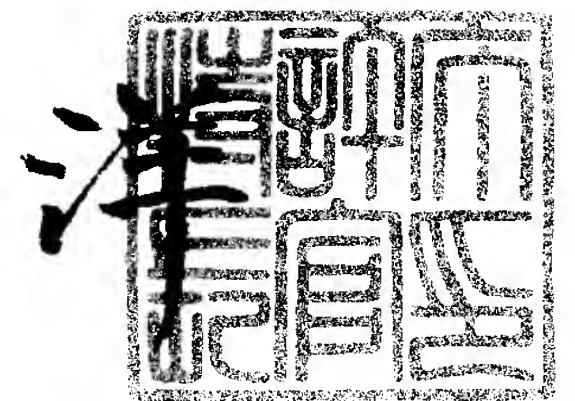
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 2 5 2 2 8 9
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): J S R 株式会社

2 0 0 5 年 6 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 JS16028
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03F 7/033
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
 【氏名】 宮松 隆
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
 【氏名】 根本 宏明
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
 【氏名】 王 勇
【特許出願人】
 【識別番号】 000004178
 【氏名又は名称】 JSR株式会社
 【代表者】 吉田 淑則
【代理人】
 【識別番号】 100100251
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 和気 操
 【電話番号】 0594-24-3644
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004-151711
 【出願日】 平成16年 5月21日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 045779
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0216548

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して露光する液浸露光装置または液浸露光方法に用いられる液体であって、該液体は、前記液浸露光装置が作動する温度領域において液体であり、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物であることを特徴とする液浸露光用液体。

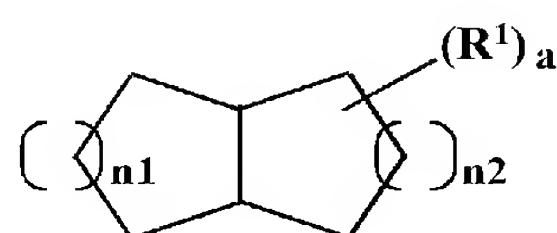
【請求項 2】

前記脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物は、波長 193 nm の光路長 1 mm における放射線透過率が 70 % 以上、D 線の屈折率が 1.4 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の液浸露光用液体。

【請求項 3】

前記脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物が下記式 (1-1) ないし式 (1-6) から選ばれる少なくとも 1 つの化合物であることを特徴とする請求項 2 記載の液浸露光用液体。

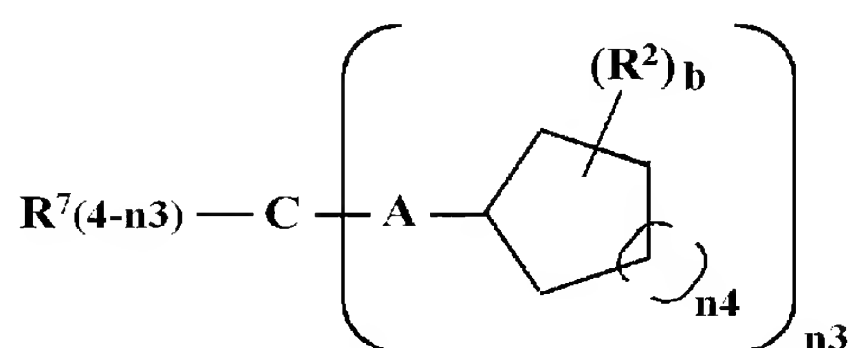
【化 1】



(1-1)

(式 (1-1) において、 R^1 は炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1 ~ 10 のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ独立に 1 ~ 3 の整数を表し、 a は 0 ~ 10 の整数を表し、 R^1 が複数存在する場合、その R^1 は同一でも異なってもよく、2 つ以上の R^1 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。)

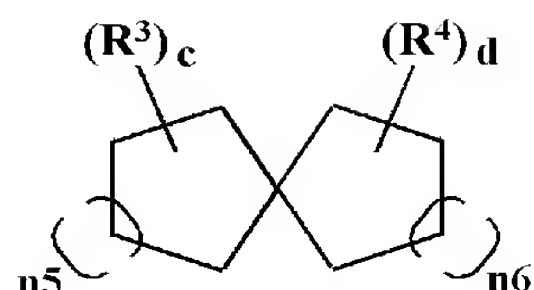
【化 2】



(1-2)

(式 (1-2) において、 A は単結合または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基で置換されていてもよいメチレン基もしくは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 14 のアルキレン基を表し、 R^2 は炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1 ~ 10 のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 R^7 は水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1 ~ 10 のフッ素置換アルキル基、または $-Si(R^9)_3$ 基を表し、 $n3$ は 2 ~ 4 の整数を表し、 $n4$ は 1 ~ 3 の整数を表し、 b は 0 から 6 の整数を表し、 R^2 が複数存在する場合、その R^2 は同一でも異なってもよく、2 つ以上の R^2 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。)

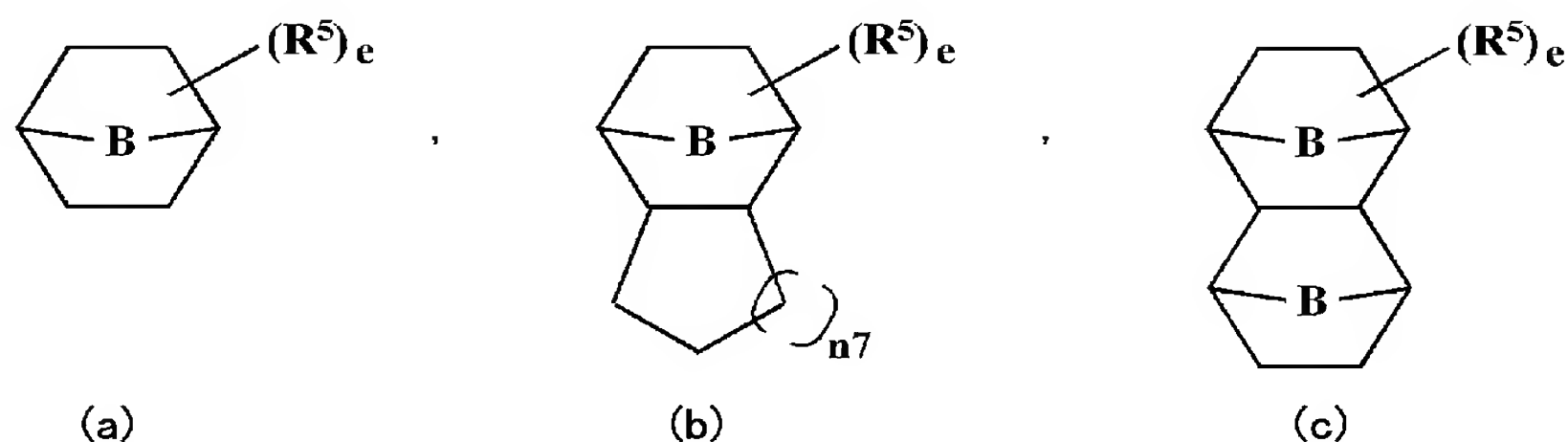
【化 3】



(1-3)

(式 (1-3)において、 R^3 および R^4 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$ 基、または $-\text{SO}_3\text{R}^{10}$ 基を表し、 n_5 および n_6 は1～3の整数を表し、 c および d は0～8の整数を表し、 R^9 および R^{10} は、炭素数1～10のアルキル基を表す。)

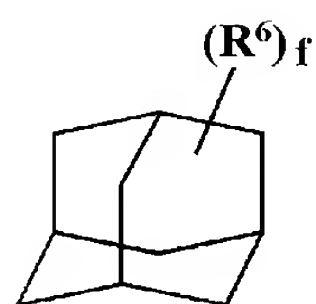
【化 4】



(1-4)

(式 (1-4)における (a)、(b)、(c)において、Bはメチレン基またはエチレン基を表し、 R^5 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$ 基、または $-\text{SO}_3\text{R}^{10}$ 基を表し、 e は0～10の整数を表し、 n_7 は1～3の整数を表し、 R^5 が複数存在する場合、その R^5 は同一でも異なっているもよく、2つ以上の R^5 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、炭素数1～10のアルキル基を表す。)

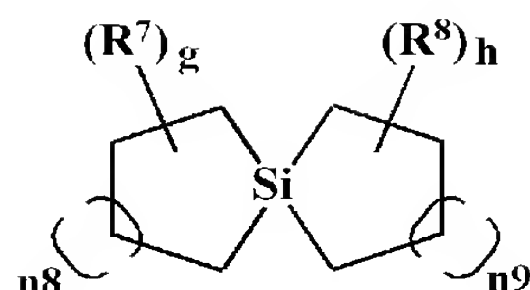
【化 5】



(1-5)

(式 (1-5)において、 R^6 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$ 基、または $-\text{SO}_3\text{R}^{10}$ 基を表し、 f は0～10の整数を表し、 R^6 が複数存在する場合、その R^6 は同一でも異なっているもよく、 R^9 および R^{10} は、炭素数1～10のアルキル基を表す。)

【化 6】



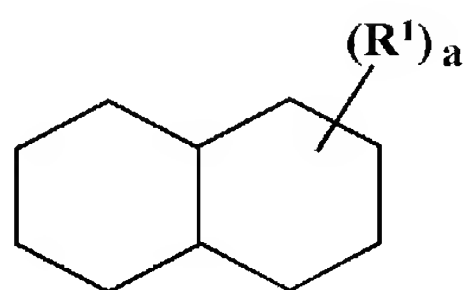
(1-6)

(式(1-6)において、 R^7 および R^8 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$ 基、または $-\text{SO}_3\text{R}^{10}$ 基を表し、 g および h はそれぞれ0～6の整数を表し、 n_8 および n_9 は1～3の整数を表し、 R^9 および R^{10} は、炭素数1～10のアルキル基を表す。)

【請求項 4】

前記式(1-1)で表される化合物が下記式(2-1)で表され、前記式(1-4)で表される化合物が下記式(2-2)で表されることを特徴とする請求項3記載の液浸露光用液体。

【化 7】



(2-1)



(2-2)

(式(2-1)において、 R^1 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$ 基、または $-\text{SO}_3\text{R}^{10}$ 基を表し、 a は0～10の整数を表し、 R^1 が複数存在する場合、その R^1 は同一でも異なってもよく、2つ以上の R^1 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、炭素数1～10のアルキル基を表し、

式(2-2)において、 R^5 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$ 基、または $-\text{SO}_3\text{R}^{10}$ 基を表し、 i は0～2の整数を表し、 R^5 が複数存在する場合、その R^5 は同一でも異なってもよく、2つ以上の R^5 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、炭素数1～10のアルキル基を表す。)

【請求項 5】

露光ビームでマスクを照明し、投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して前記露光ビームで基板を露光する液浸露光方法であって、前記液体が請求項1ないし請求項4記載の液浸露光用液体であることを特徴とする液浸露光方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液浸露光用液体および液浸露光方法

【技術分野】

【0001】

本発明は液浸露光用液体および液浸露光方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子等を製造するのに際し、フォトマスクとしてのレチクルのパターンを投影光学系を介して、フォトレジストが塗布されたウエハ上の各ショット領域に転写するステッパー型、またはステップアンドスキャン方式の投影露光装置が使用されている。

投影露光装置に備えられている投影光学系の解像度の理論限界値は、使用する露光波長が短く、投影光学系の開口数が大きいくほど高くなる。そのため、集積回路の微細化に伴い投影露光装置で使用する放射線の波長である露光波長は年々短波長化しており、投影光学系の開口数も増大してきている。

また、露光を行なう際には、解像度と同様に焦点深度も重要となる。解像度 R 、および焦点深度 δ の理論限界値はそれぞれ以下の数式で表される。

$$\begin{aligned} R &= k_1 \cdot \lambda / NA & (i) \\ \delta &= k_2 \cdot \lambda / NA^2 & (ii) \end{aligned}$$

ここで、 λ は露光波長、 k_1 、 k_2 はプロセス係数であり、 NA は投影光学系の開口数であり空気の屈折率を1とした場合、下式（ii'）で定義される。すなわち同じ解像度 R を得る場合には短い波長を有する放射線を用いた方が大きな焦点深度 δ を得ることができる。

$$NA = \sin \theta \quad (\theta = \text{レジスト表面への露光光の最大入射角}) \quad (ii')$$

上記に述べたように、これまでは、露光光源の短波長化、開口数の増大により集積回路の微細化要求に応じてきており、現在では露光光源としてArFエキシマレーザ（波長193nm）を用いた1L1S（1：1ラインアンドスペース）ハーフピッチ90nmノードの量産化が検討されている。しかしながら、更に微細化が進んだ次世代のハーフピッチ65nmノードあるいは45nmノードについてはArFエキシマレーザの使用のみによる達成は困難であるといわれている。そこで、これらの次世代技術についてはF₂エキシマレーザ（波長157nm）、EUV（波長13nm）等の短波長光源の使用が検討されている。しかしながら、これらの光源の使用については技術的難易度が高く、現状ではまだ使用が困難な状況にある。

【0003】

ところで、上記の露光技術においては、露光されるウエハ表面にはフォトレジスト膜が形成されており、このフォトレジスト膜にパターンが転写される。従来の投影露光装置では、ウエハが配置される空間は屈折率が1の空気または窒素で満たされている。このとき、ウエハと投影露光装置のレンズとの間の空間を屈折率 n の媒体で満たした場合、解像度 R 、焦点深度 δ の理論限界値は以下の数式にて表されることが報告されている。

$$\begin{aligned} R &= k_1 \cdot (\lambda / n) / NA & (iii) \\ \delta &= k_2 \cdot n \lambda / NA^2 & (iv) \end{aligned}$$

ここで、 NA は実際の投影光学系の開口数ではなく、上記式（ii'）で定義される定数を意味する（正確には投影光学系の開口数 NA' は $NA' = n \sin \theta$ （ n は上記と同じ定義）で表される。）

上式は、屈折率 n の液体を投影露光装置のレンズとウエハの間に満たし、適当な光学系

を設定することにより、解像度の限界値及び、焦点深度をそれぞれ n 分の 1 、 n 倍にすることが理論的に可能であることを意味している。例えば、ArFプロセスで、上記媒体として水を使用すると波長 193 nm の光の水中での屈折率 n は $n=1.44$ であるから、空気または窒素を媒体とする露光時と比較し、解像度 R は 69.4% ($R=k_1 \cdot (\lambda/1.44)/NA$)、焦点深度は 14.4% ($\delta=k_2 \cdot 1.44 \lambda/NA^2$)となる光学系の設計が理論上可能である。

このように露光するための放射線の実効波長を短波長化し、より微細なパターンを転写できる投影露光する方法を液浸露光といい、今後のリソグラフィーの微細化、特に数 10 nm 単位のリソグラフィーには、必須の技術と考えられ、その投影露光装置も知られている(特許文献1参照)。

【0004】

従来、液浸露光方法において、投影光学系のレンズと基板との間に満たされる液体としては、ArFエキシマレーザにおいては純水、F₂エキシマレーザにおいては、 157 nm における透明性が高いという理由からフッ素系不活性液体等の使用が検討されてきた。

純水は半導体製造工場ではその入手が容易であり、環境的にも問題がない。また、温度調整が容易で、露光中に生じる熱による基板の熱膨張を防ぐことができるとして、ArF用液浸の液体として採用されており(特許文献2参照)、 65 nm ハーフピッチノードのデバイスの量産への採用が確実となっている。

一方で、純水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤として、メチルアルコール等を添加した液体も知られている(特許文献3参照)。

しかしながら、純水を使用することにより、フォトレジスト膜に水が浸透し、フォトレジストの解像度が低下することがある。また、フォトレジストを構成する光酸発生剤、塩基性添加剤、露光により発生した酸等の水溶性成分が水へ溶出することにより現像後パターンに欠陥が生じたり、レンズ表面が汚染されることもある。

このため、フォトレジスト膜と水とを遮断する目的で、フォトレジスト膜上に上層膜を形成する方法があるが、露光に対する十分な透過性やフォトレジスト膜とのインターミキシング性など十分でない場合があり、工数が複雑になる問題もある。更に、レンズ材料に従来用いられているCaF₂が水により浸食されることが報告されており(非特許文献1)、このため、レンズ表面をコーティングするコーティング材が必要になるという問題も生じている。

一方、上記の式(iii)で示したように解像度の限界はArFドライ露光の約 1.44 倍であることから、より微細化が進む特にハーフピッチ 45 nm 以下の次世代技術においてはその使用が困難になることが予測されている。

【0005】

このように、より微細化が進む次世代の液浸露光方法においては、露光波長(例えば、波長 193 nm 等)において純水よりも屈折率が大きく、これらの波長光に対する透過性が高い液体が求められている。同時に該液体はフォトレジスト膜からの添加剤の溶出、レジスト膜の溶解、パターンの劣化等フォトレジスト膜へ悪影響を及ぼさず、更にレンズを浸食しない液体であることが求められている。同時に液浸露光の導入による高NA化に伴い、露光光として偏光の導入が検討されており、該液体は上記の要求以外に例えば旋光性等の性質により偏光の方向を曲げない液体であることが期待されている。

本目的を達成する方法として、例えば、水に各種の塩を溶解し屈折率を高める試みが行なわれている(非特許文献2)。しかしながらこのアプローチは塩の濃度制御が困難である他、水同様に水溶性成分の溶出による現像欠陥、レンズの汚染、等の問題がある。

一方、F₂露光用に検討が進められているペルフルオロポリエーテルなどのフッ素系不活性液体は、例えば 193 nm において屈折率が小さいため該波長での使用が困難である。また、波長 589 nm において高屈折率であるとの理由で顕微鏡用の液浸露光液体として従来知られている有機臭素化物、ヨウ素化物は、例えば 193 nm における透過性が悪いと共にフォトレジスト膜に対する安定性に劣る。

【特許文献1】特開平11-176727号公報

【特許文献2】国際公開W O 9 9 / 4 9 5 0 4 号公報

【特許文献3】特開平 1 0 - 3 0 3 1 1 4 号公報

【非特許文献1】N I K K E I M I C R O D E V I C E 2 0 0 4 年 4 月 号 p 7 7

【非特許文献2】P r o c . S P I E V o l . 5 3 7 7 (2 0 0 4) p . 2 7 3

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、液浸露光方法において、純水よりも屈折率が大きく、該波長において優れた透過性を有し、フォトレジスト膜あるいはその上層膜成分(とりわけ親水性成分)の溶出や溶解を防ぎ、レンズを浸食せずレジストパターンの生成時の欠陥を抑えることができ、液浸用液体として使用した場合、より解像度および焦点深度の優れたパターンを形成できる液浸露光用液体およびその液体を用いた液浸露光方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するためには、本目的に使用できる露光波長における高い透過率を有し、かつ水と比較して十分屈折率の高いことが液浸露光用液体に求められる必須条件であった。一方、液体の紫外領域の屈折率は、液体を構成する分子の分極率に依存することが一般に知られている。分極率を高める方法としては例えば硫黄、臭素、ヨウ素などの動きやすいn電子をもつ元素を分子に導入することおよび比較的動きやすいπ電子を有する炭素-炭素2重結合、炭素-炭素3重結合、とりわけ芳香族環を導入することが一般的に有効である。しかしながら、これらの元素を含む化合物は一般に例えば193nm等の遠紫外領域に強い吸収をもち本目的に使用することができない。一方遠紫外領域に対する吸収が小さい化合物としては、無置換の炭化水素化合物、シアノ化炭化水素化合物、フッ素化炭化水素化合物、スルホン酸エステル化合物、一部のアルコール等が挙げられるが、これらの化合物は一般に水より高屈折率であるがその屈折率は現行の水と大きな差がない。

一方、液体の屈折率のより正確な理論式として下記式(L o r e n t z - L o r e n t z の式)が提案されており、下記式を用いて、ベンゼンの屈折率nが正確に予測できるという結果が報告されている(J . P h y . C h e m . A . , V o l . 1 0 3 , N o . 4 2 , 1 9 9 9 p 8 4 4 7)。

$$n = (1 + 4 \pi N \alpha_{\text{eff}})^{0.5}$$

上式において、Nは単位体積中の分子数を示し、部分モル体積が小さいほど大きな値になる。

上記式から、高吸収な官能基の導入によりαを高められない場合でもNを大きくすることにより屈折率が高められると予測される。上記を参考に、液体の分子構造を種々検討した結果、コンパクトな構造を有するために密度が高い本発明の脂環式炭化水素、または珪素を含有し環式炭化水素骨格を有する液体が、透明性と屈折率を両立しかつ液浸用液体として用いた場合フォトレジスト膜あるいはその上層膜成分(とりわけ親水性成分)の溶出や溶解を防ぎ、更にはレジストパターンの生成時の欠陥、レンズの浸食等の問題を解決し、より解像度および焦点深度の優れたパターンを形成できることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の液浸露光用液体は、投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して露光する液浸露光装置または液浸露光方法に用いられる液体であって、該液体は、液浸露光装置が作動する温度領域において液状であり、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物であることを特徴とする。

特に、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物は、波長193nmの光路長1mmにおける放射線透過率が70%以上、D線の屈折率が1.

4以上、好ましくは1.4～2.0であることを特徴とする。

本発明の液浸露光方法は、露光ビームでマスクを照明し、投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して露光ビームで基板を露光する液浸露光方法であって、上記液体が上述した液浸露光用液体であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

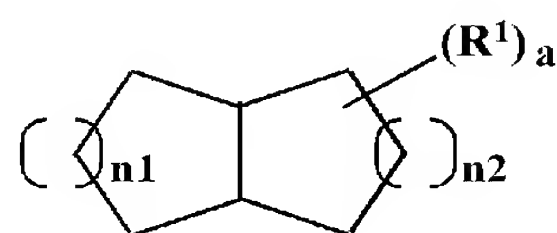
本発明の液浸露光方法は、液浸露光用液体として、疎水性が高く、露光波長において高屈折率である脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物を用いるので、フォトレジスト膜あるいはその上層膜成分、特に親水性成分の溶出や溶解を防ぎ、レジストパターンの生成時の欠陥、レンズの浸食の問題を解決でき、また、液浸用液体として用いた場合に解像度および焦点深度の改良が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

液浸露光用液体として使用できる脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物について、下記式(1-1)～式(1-6)により説明する。

【化8】



(1-1)

式(1-1)において、 R^1 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ独立に1～3の整数を表し、 a は0～10の整数を表し、 R^1 が複数存在する場合、その R^1 は同一でも異なってもよく、2つ以上の R^1 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表す。

R^1 における炭素数1～10の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基等が挙げられる。2つ以上の R^1 が相互に結合して環構造を形成する例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。炭素数3～14の脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等が挙げられる。炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。 $-Si(R^9)_3$ 基を構成する R^9 、および $-SO_3R^{10}$ 基を構成する R^{10} としては、炭素数1～10のアルキル基を表し、このアルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。

式(1-1)において R^1 の置換基としては193nmの放射線透過率の観点から炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基が好ましい。

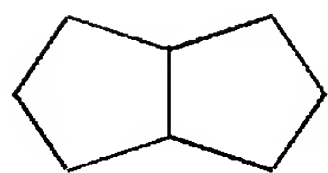
上記置換基の中で、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環族炭化水素基が、より高屈折率が得られ、レジストとの相互作用が少なく、レジスト中の水溶性成分の溶出による欠陥の生成、レンズ材料の浸食がおこりにくく、特に好ましい。

また、好ましい $n1$ 、 $n2$ は1～3であり、特に好ましい $n1$ 、 $n2$ は1または2であり、好ましい a は0、1または2であり。 a としては特に0である場合、例えば193nmにおける屈折率が高くなるため特に好ましい。

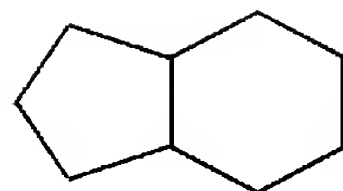
【0010】

式(1-1)で表される好ましい脂環式炭化水素化合物の具体例を以下に列挙する。

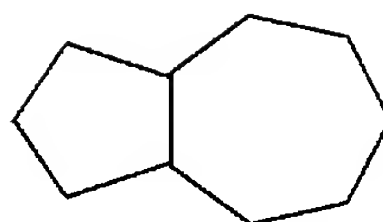
【化 9】



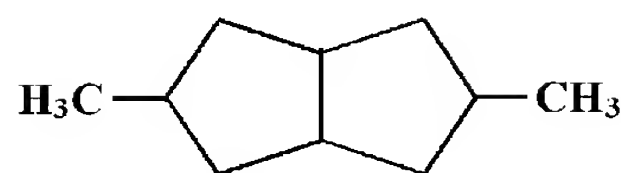
(1-1-1)



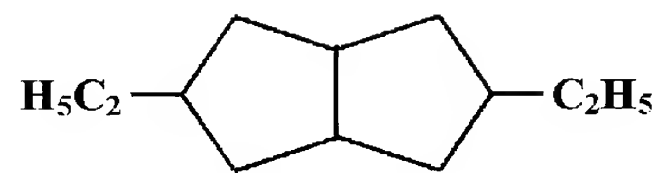
(1-1-2)



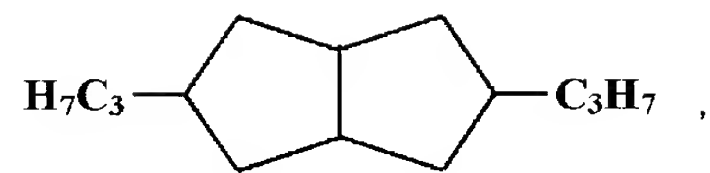
(1-1-3)



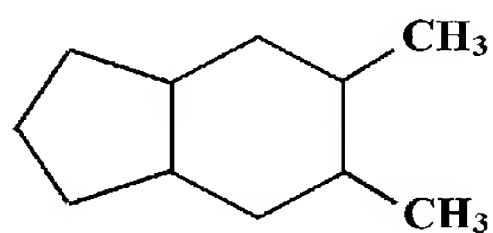
(1-1-4)



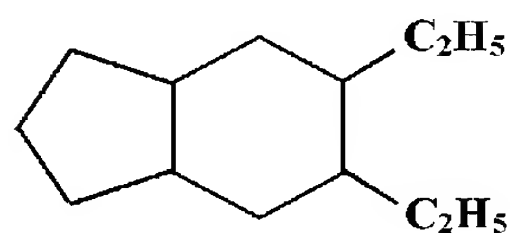
(1-1-5)



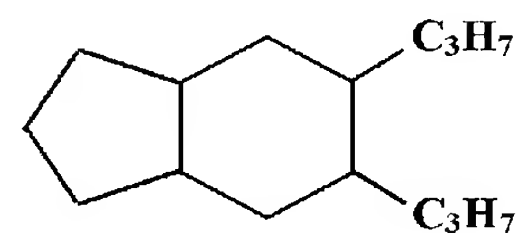
(1-1-6)



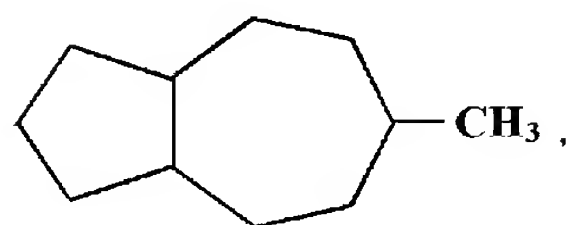
(1-1-7)



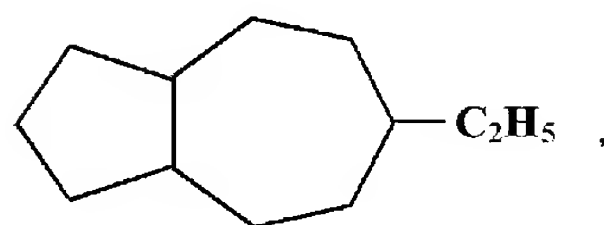
(1-1-8)



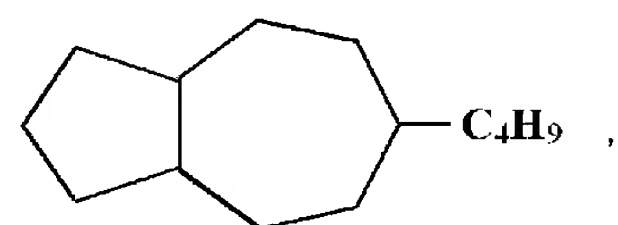
(1-1-9)



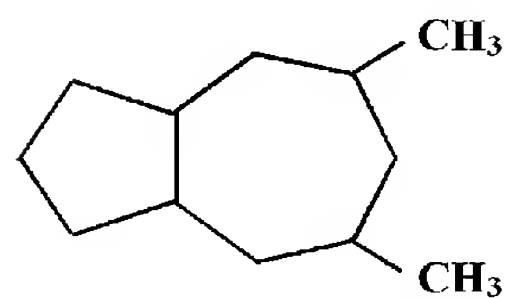
(1-1-10)



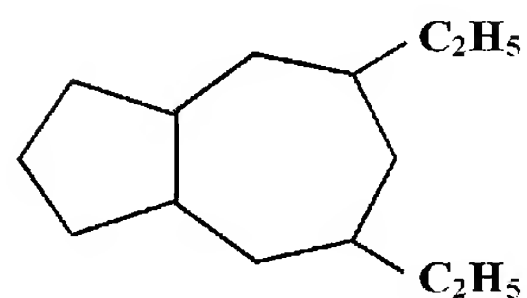
(1-1-11)



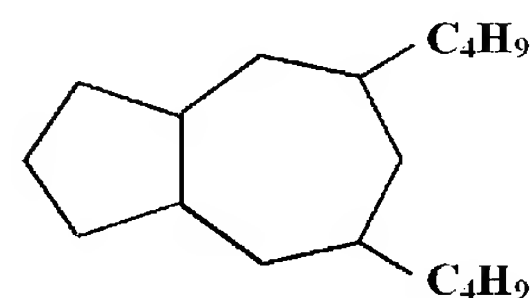
(1-1-12)



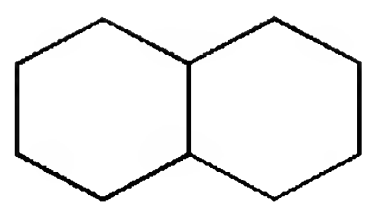
(1-1-13)



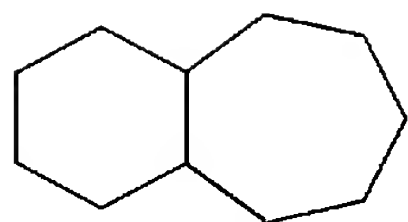
(1-1-14)



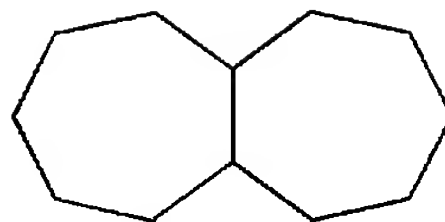
(1-1-15)



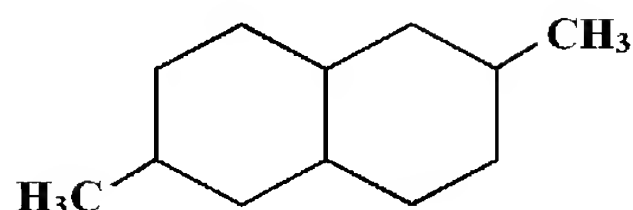
(1-1-16)



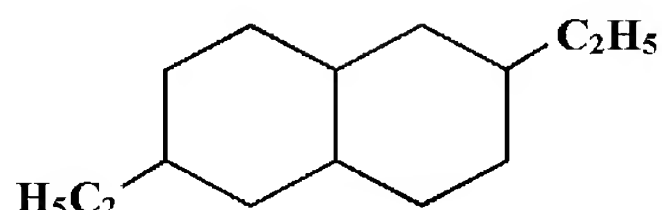
(1-1-17)



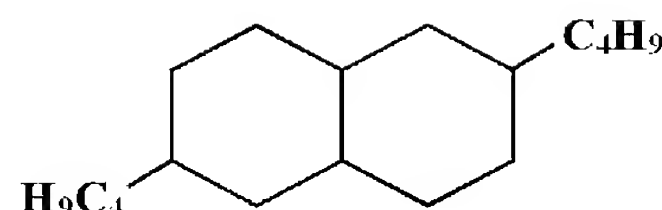
(1-1-39)



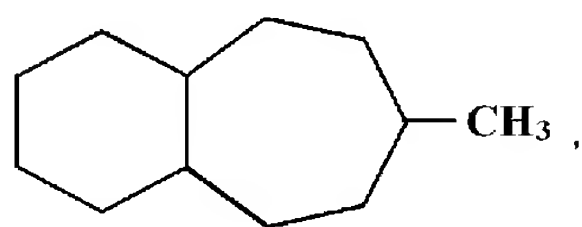
(1-1-18)



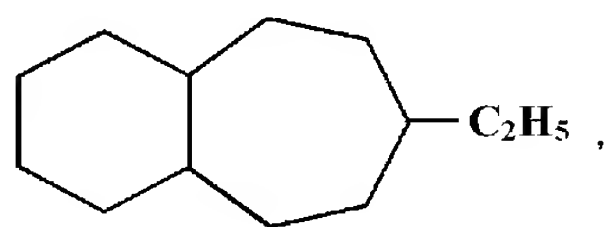
(1-1-19)



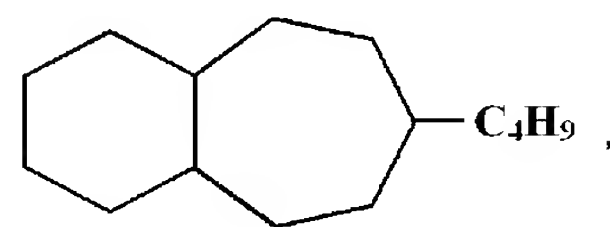
(1-1-20)



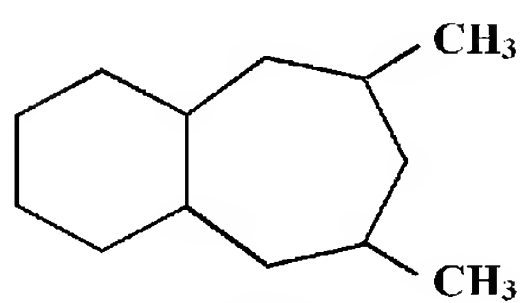
(1-1-21)



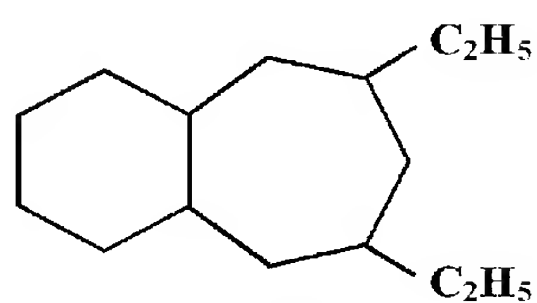
(1-1-22)



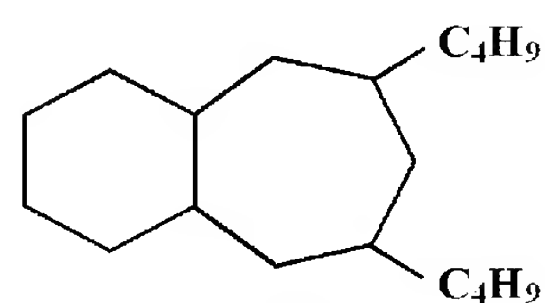
(1-1-23)



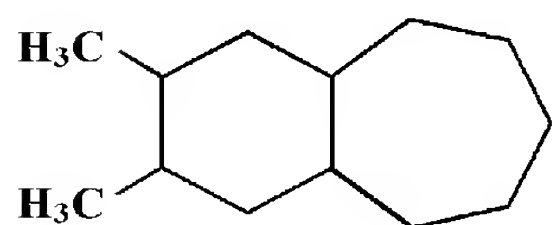
(1-1-24)



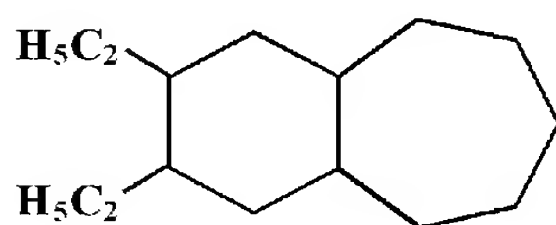
(1-1-25)



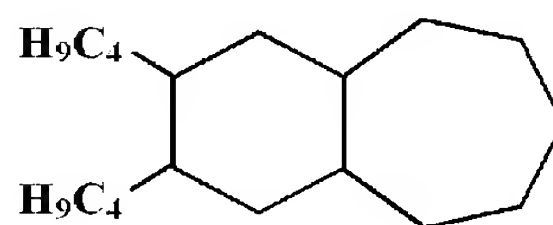
(1-1-26)



(1-1-27)

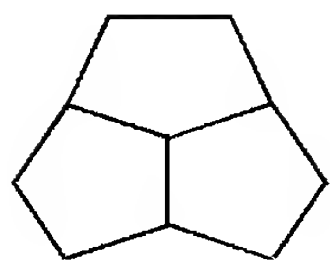


(1-1-28)

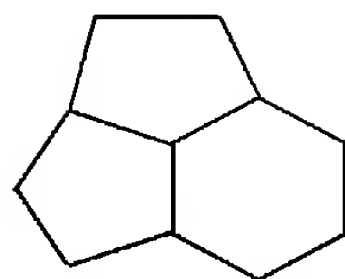


(1-1-29)

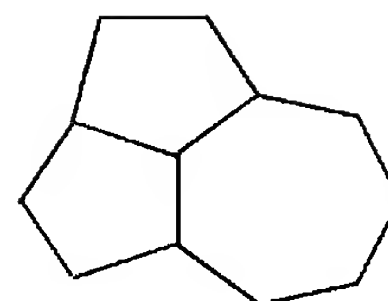
【化 1 1】



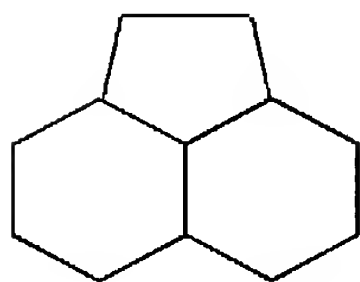
(1-1-30)



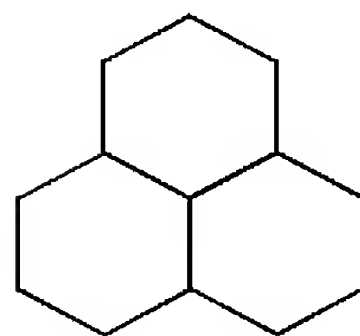
(1-1-31)



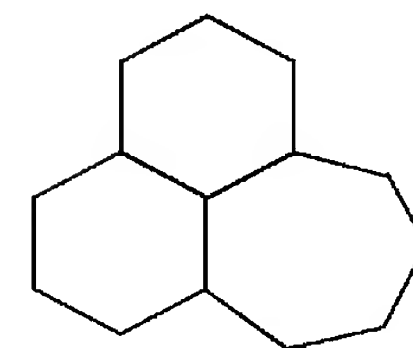
(1-1-32)



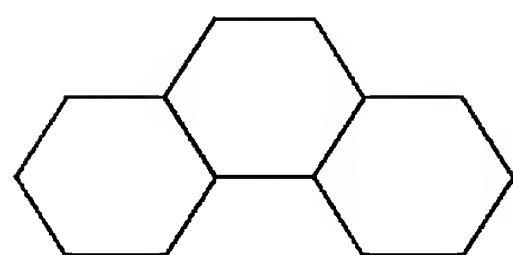
(1-1-33)



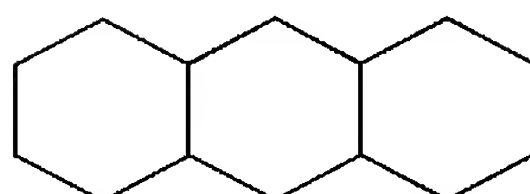
(1-1-34)



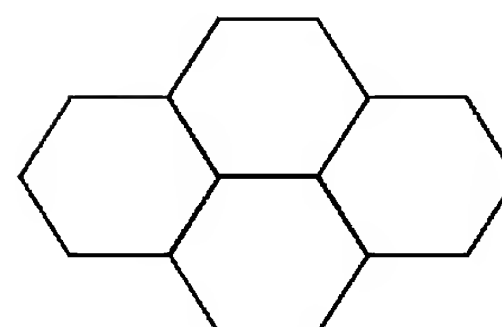
(1-1-35)



(1-1-36)



(1-1-37)

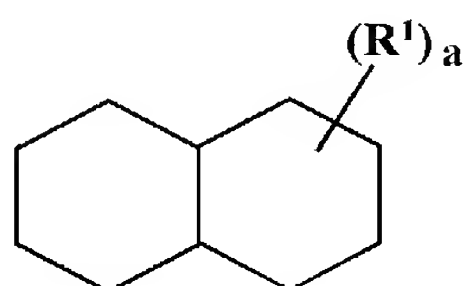


(1-1-38)

【 0 0 1 1】

式（1-1）で表される好ましい脂環式炭化水素化合物の中で特に好ましい化合物としては下記式（2-1）で表される化合物が挙げられる。

【化 1 2】



(2-1)

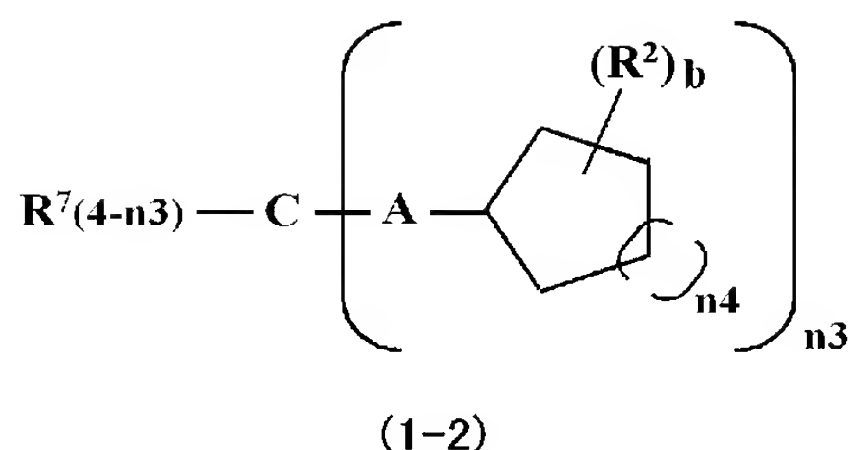
式（2-1）において、 R^1 および a は、式（1-1）の R^1 および a と同一である。

式（2-1）における具体例としては、上記（1-1-16）、（1-1-18）、（1-1-19）、（1-1-20）、（1-1-33）、（1-1-34）、（1-1-35）、（1-1-36）、（1-1-37）、（1-1-38）で挙げた化合物が挙げられる。

この中で、置換機を有さない化合物が例えば193nmにおける屈折率が高くなるため好ましく、式（2-1）における特に好ましい例としては、cis-デカリン、trans-デカリンが挙げられる。

【 0 0 1 2】

【化 1 3】



式 (1-2) において、A は単結合または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基で置換されていてもよいメチレン基もしくは炭素数 1 ～ 10 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 2 ～ 14 のアルキレン基を表し、 R^2 は炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1 ～ 10 のフッ素置換炭化水素基、 $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$ 基、または $-\text{SO}_3\text{R}^{10}$ 基を表し、 R^7 は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1 ～ 10 のフッ素置換アルキル基、または $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$ 基を表し、 n_3 は 2 ～ 4 の整数を表し、 n_4 は 1 ～ 3 の整数を表し、 b は 0 から 6 の整数を表し、 R^2 が複数存在する場合、その R^2 は同一でも異なってもよく、2 つ以上の R^2 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。

【0 0 1 3】

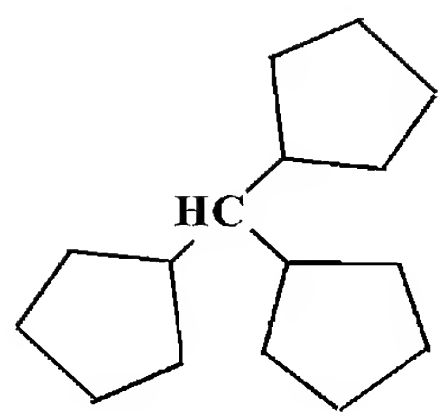
A における炭素数 1 ～ 10 のアルキル基で置換されていてもよいメチレン基または同炭素数 2 ～ 14 のアルキレン基としては、エチレン基、 n -プロピレン基等が挙げられる。

R^2 は、式 (1-1) の R^1 と同一である。

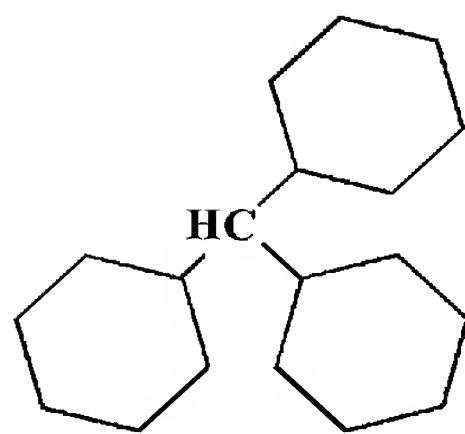
式 (1-2) において R^2 の置換基としては 193 nm の放射線透過率の観点から炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1 ～ 10 のフッ素置換炭化水素基が好ましい。

上記置換基の中で、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 14 の脂環族炭化水素基が、(1-1) における R^1 と同様の理由から好ましい。

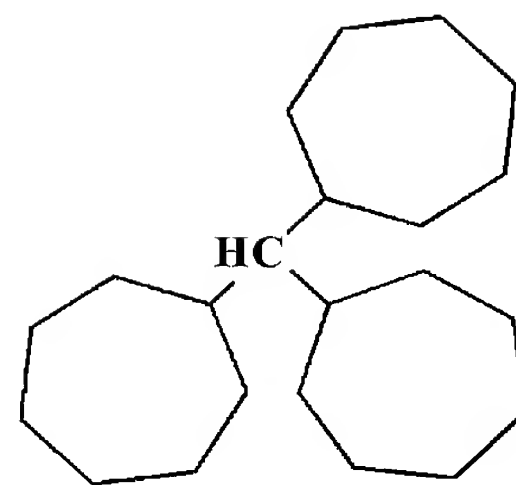
好ましい n_3 は 2 ～ 4、特に好ましくは 2 または 3 であり、好ましい n_4 は 1 ～ 3、特に好ましくは 1 または 2 であり、好ましい b は 0 または 1 または 2 である。 b としては特に 0 であることが、(1-1) の a と同様の理由から好ましい。好ましい (1-2) の具体例を以下に示す。



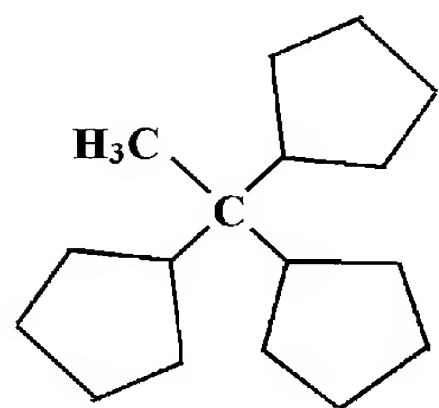
(1-2-1)



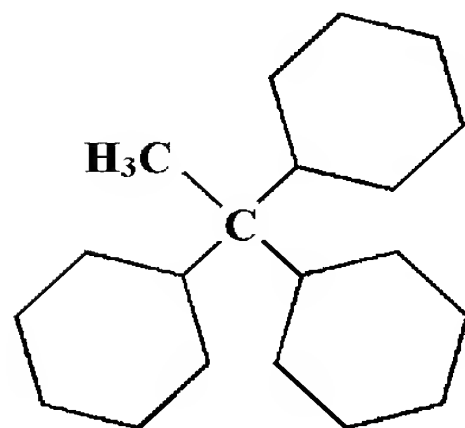
(1-2-2)



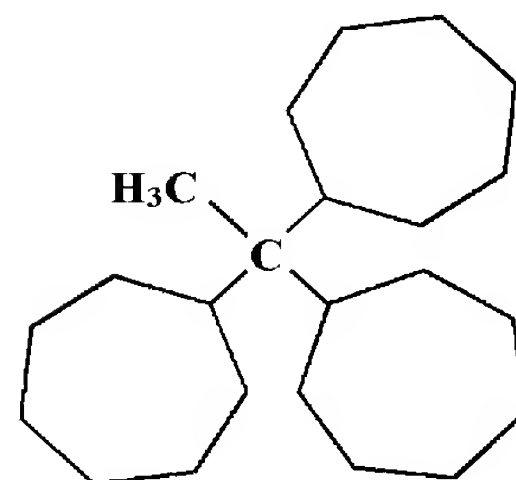
(1-2-3)



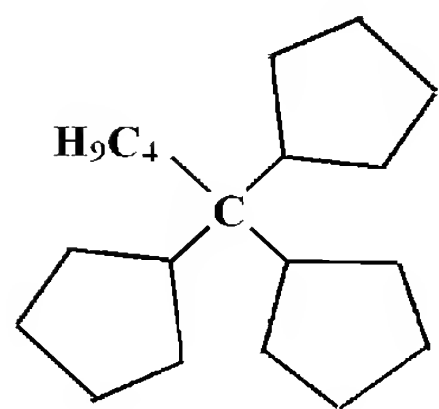
(1-2-4)



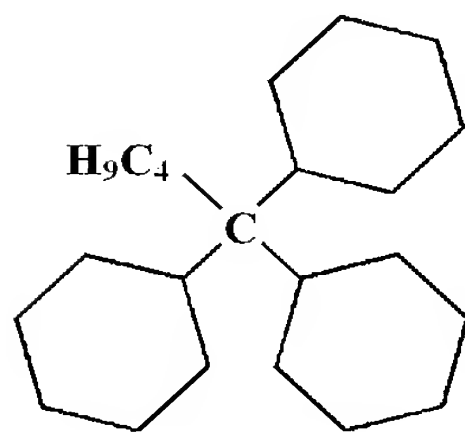
(1-2-5)



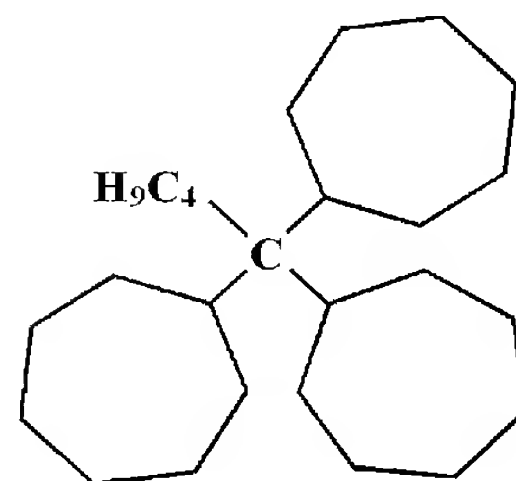
(1-2-6)



(1-2-7)

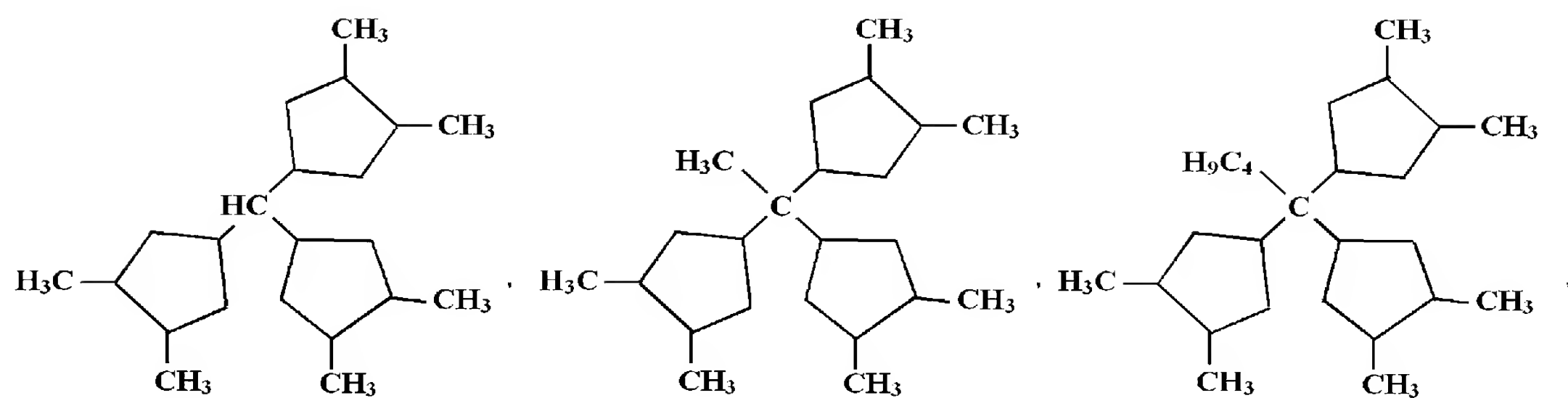


(1-2-8)



(1-2-9)

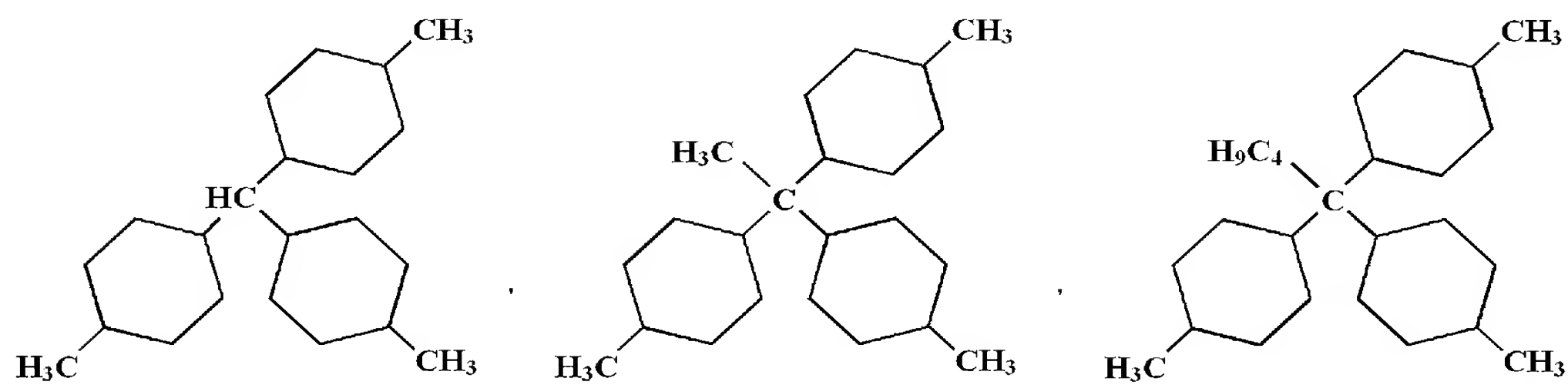
【化 1 5】



(1-2-10)

(1-2-11)

(1-2-12)

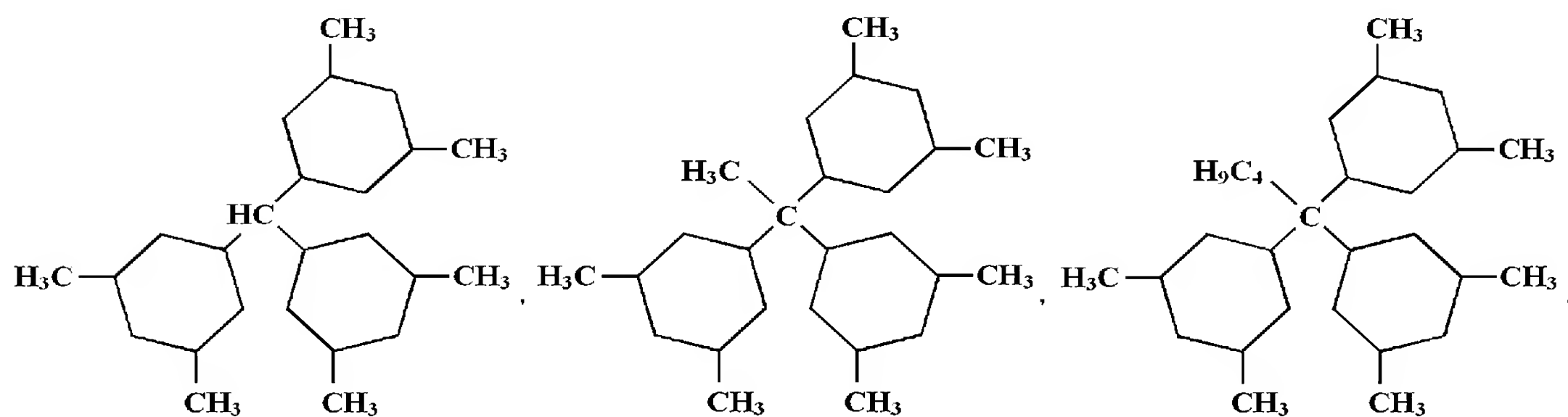


(1-2-13)

(1-2-14)

(1-2-15)

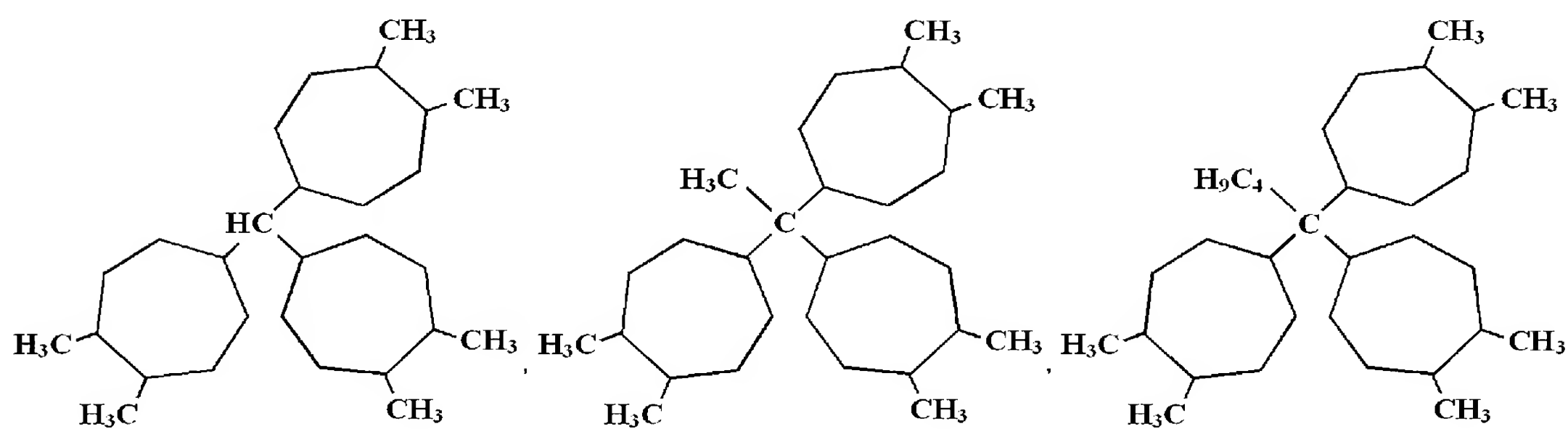
【化 1 6】



(1-2-16)

(1-2-17)

(1-2-18)

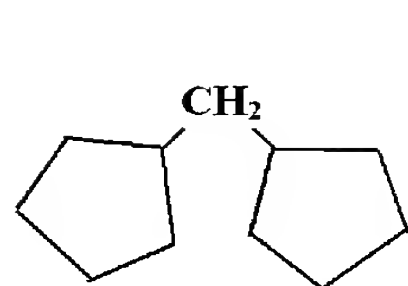


(1-2-19)

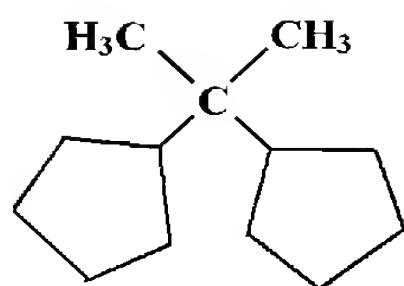
(1-2-20)

(1-2-21)

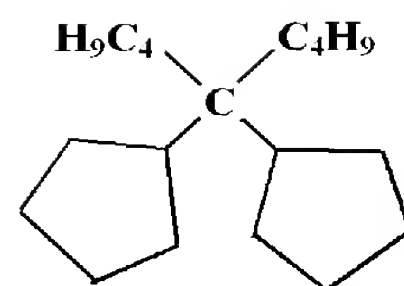
【化 1 7】



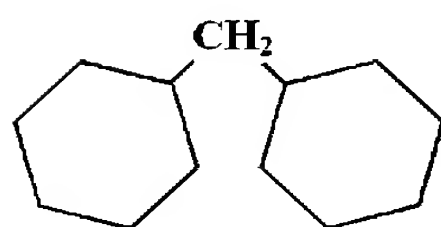
(1-2-22)



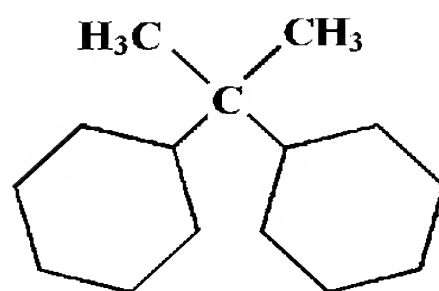
(1-2-23)



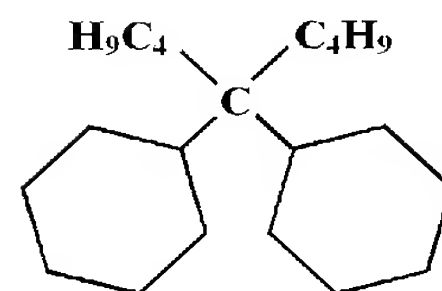
(1-2-24)



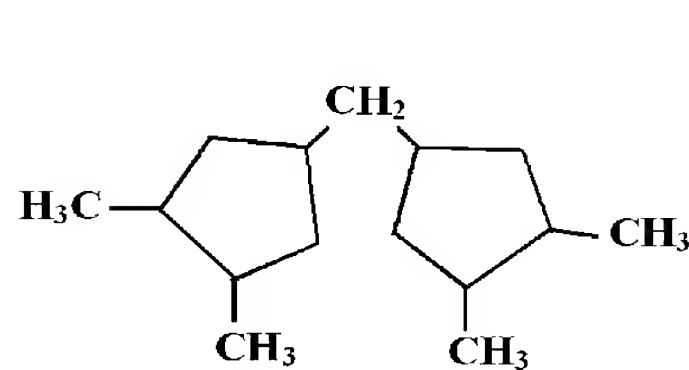
(1-2-25)



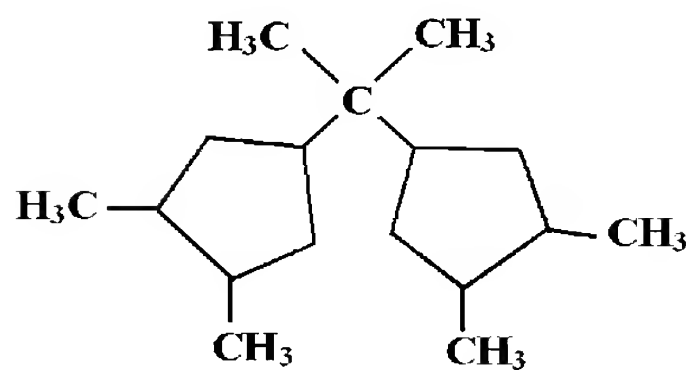
(1-2-26)



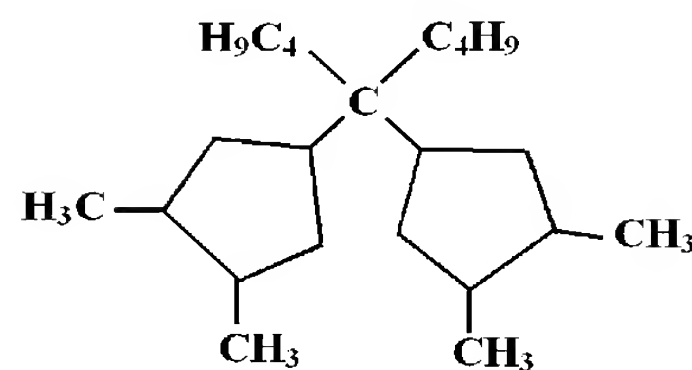
(1-2-27)



(1-2-28)

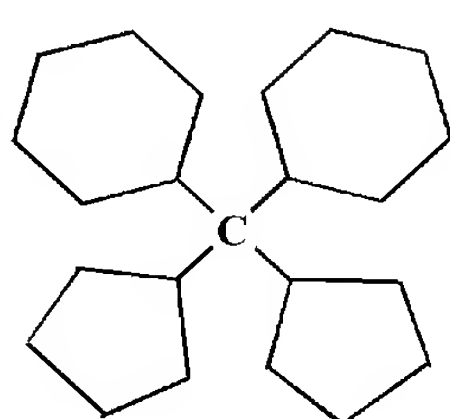


(1-2-29)

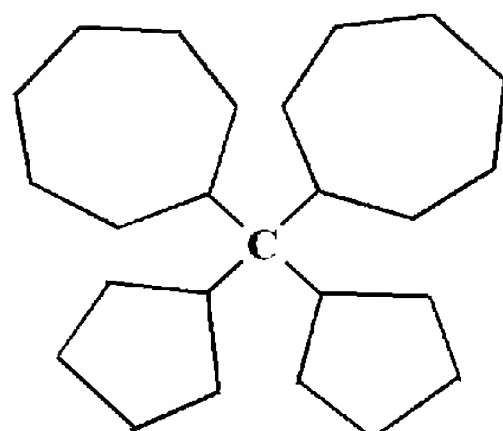


(1-2-30)

【化 1 8】



(1-2-31)

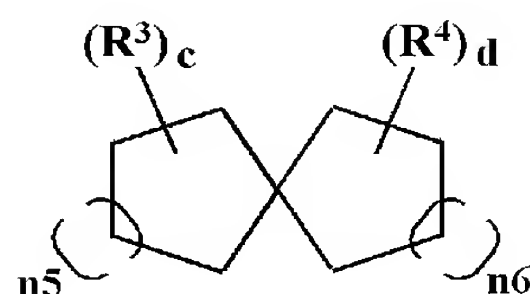


(1-2-32)

式 (1-2) における特に好ましい例としては、1, 1, 1-トリシクロヘプチルメタン、1, 1, 1-トリシクロペンチルメタンが挙げられる。

【0 0 1 4】

【化 1 9】



(1-3)

式 (1-3) において、 R^3 および R^4 は炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1 ~ 10 のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 n_5 および n_6 は 1 ~ 3

の整数を表し、c および d は 0 ～ 8 の整数を表し、 R^9 および R^{10} は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。

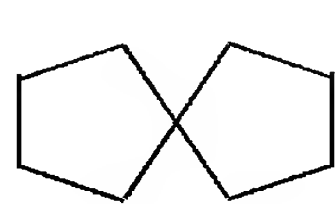
R^3 および R^4 は、式 (1-1) の R^1 と同一である。

式 (1-3) において R^3 および R^4 の置換基としては 193 nm の放射線透過率の観点から炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1 ～ 10 のフッ素置換炭化水素基が好ましい。

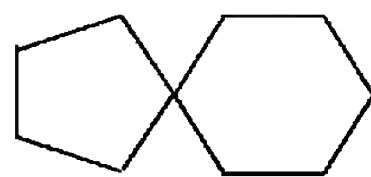
上記置換基の中で、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 14 の脂環族炭化水素基が、(1-1) における R^1 と同様の理由から好ましい。

好ましい n5 および n6 は 1 ～ 3、特に好ましくは 1 または 2 であり、c および d は 0 または 1 または 2 である。c および d は特に両方が 0 であることが (1-1) の a と同様の理由から好ましい。好ましい化合物 (1-3) の具体例を以下に示す。

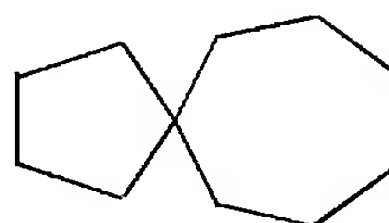
【化 20】



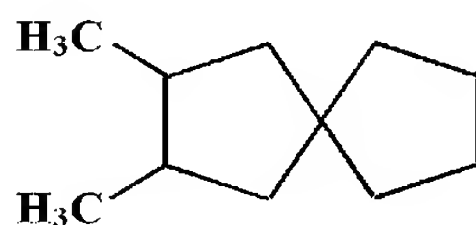
(1-3-1)



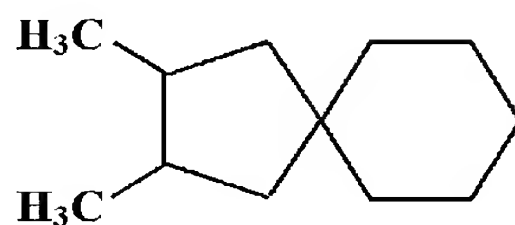
(1-3-2)



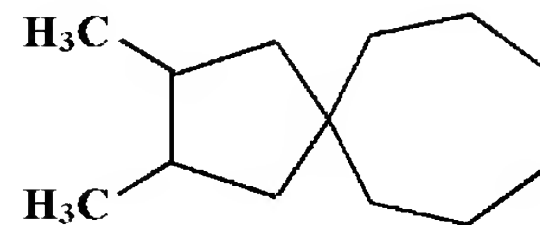
(1-3-3)



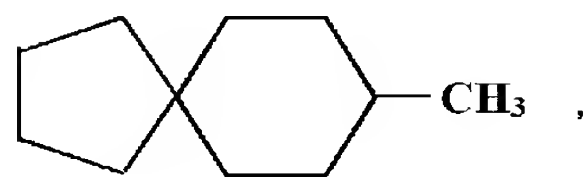
(1-3-4)



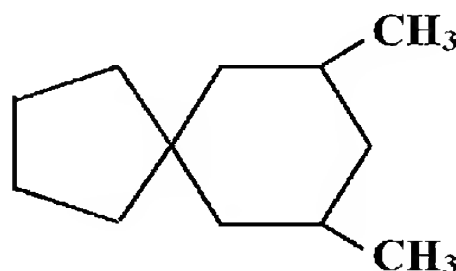
(1-3-5)



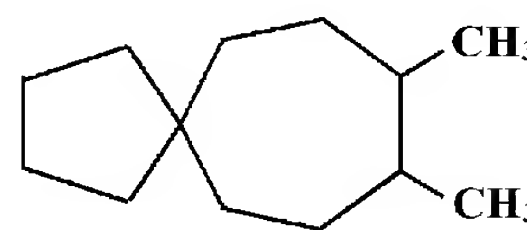
(1-3-6)



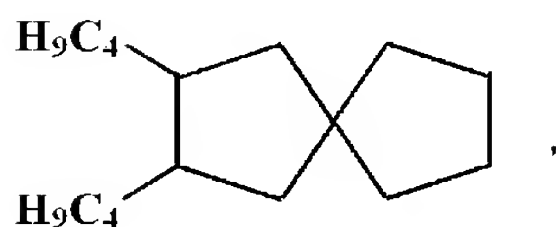
(1-3-7)



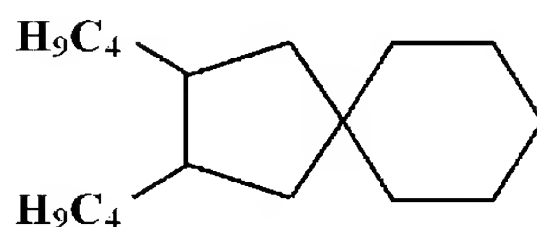
(1-3-8)



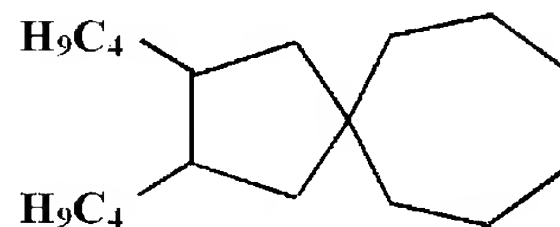
(1-3-9)



(1-3-10)

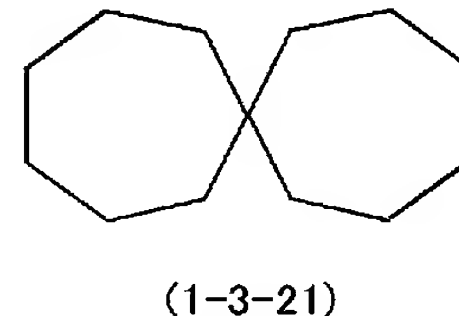
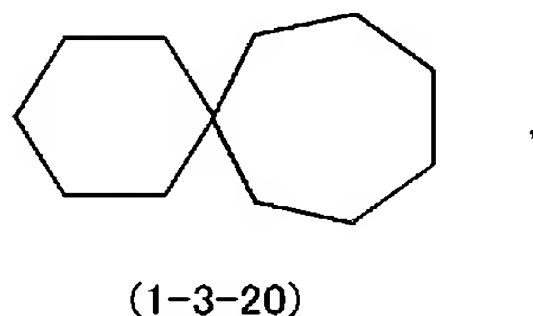
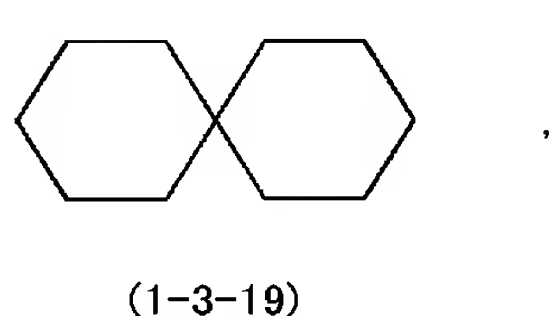
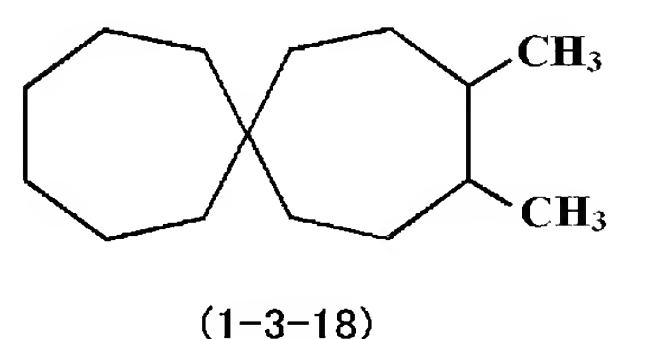
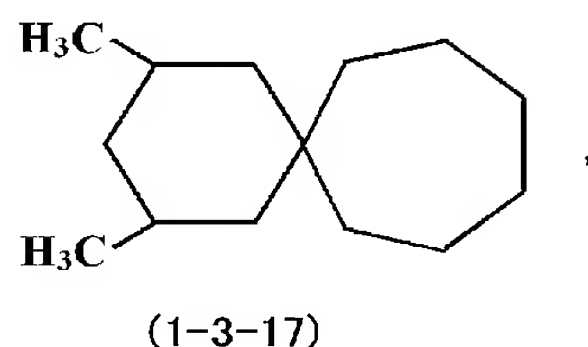
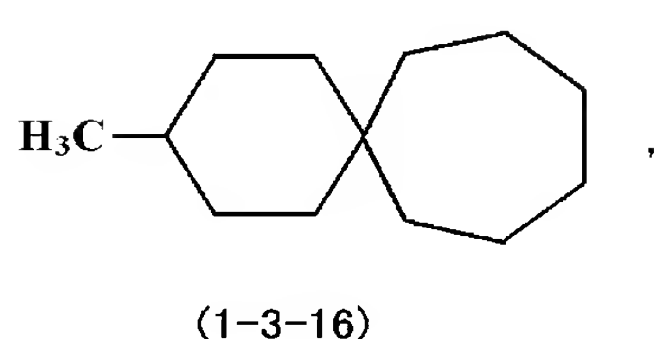
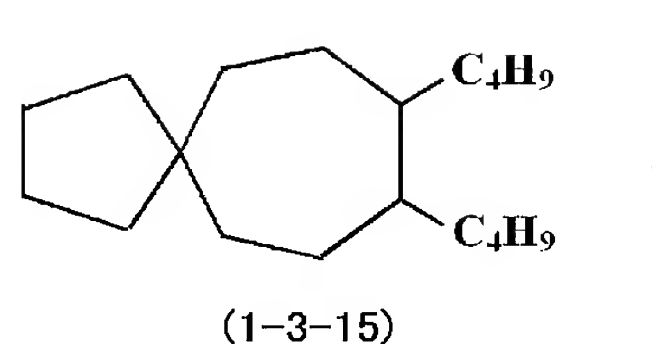
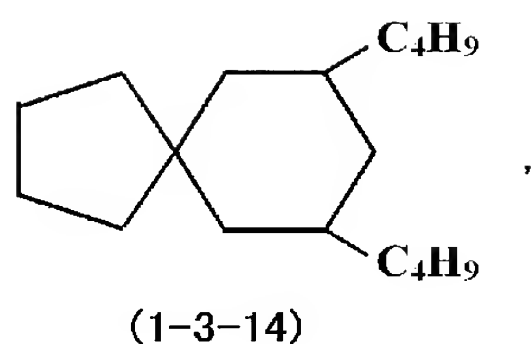
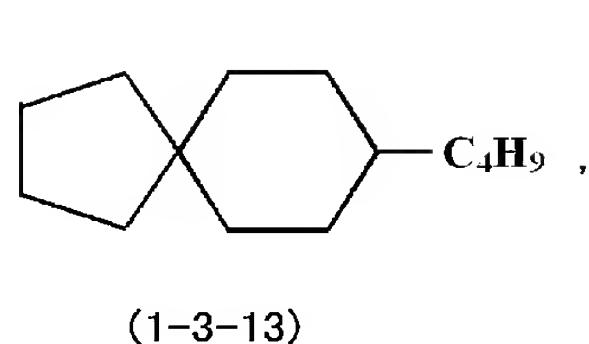


(1-3-11)



(1-3-12)

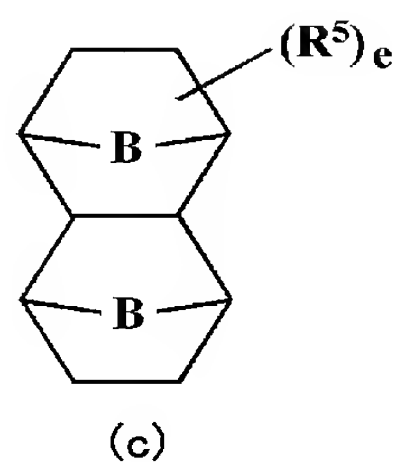
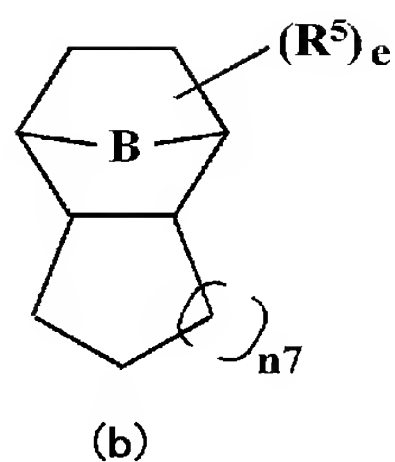
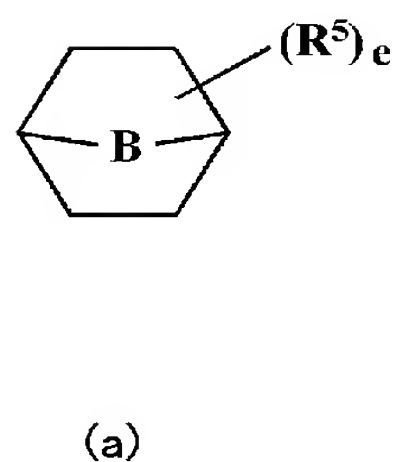
【化 2 1】



式 (1-3) における好ましい例としては、スピロ [5.5] ウンデカンが挙げられる。

【0 0 1 5】

【化 2 2】



(1-4)

式 (1-4) における (a)、(b)、(c) において、B はメチレン基またはエチレン基を表し、 R^5 は炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1 ~ 10 のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_2R^{10}$ 基を表し、e は 0 ~ 10 の整数を表し、 n_7 は 1 ~ 3 の整数を表し、 R^9 および R^{10} は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。

R^5 は、式 (1-1) の R^1 と同一である。

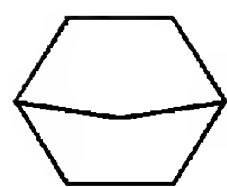
式 (1-4) において R^5 の置換基としては 193 nm の放射線透過率の観点から炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1 ~ 10 のフッ素置換炭化水素基が好ましい。

上記置換基の中で、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 14 の脂肪族炭化水素基が、(1-1) の R^1 と同様の理由から好ましい。

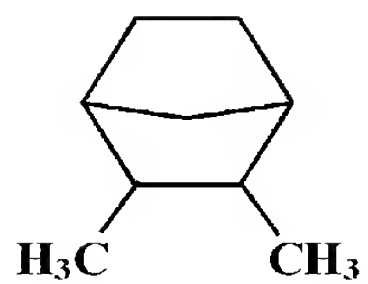
好ましい e は 0 または 1 または 2 であり、 n_7 は、1 ~ 3、特に好ましくは 1 または 2 である。特に e が 0 である場合が (1-1) の a と同様の理由から好ましい。

好ましい化合物 (1-4) の例を以下に示す。

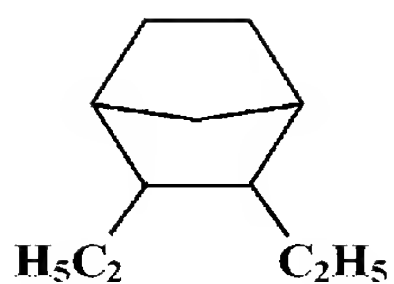
【化 2 3】



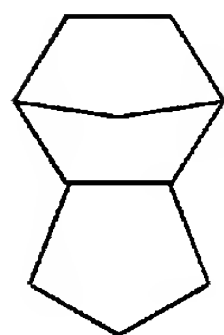
(1-4-1)



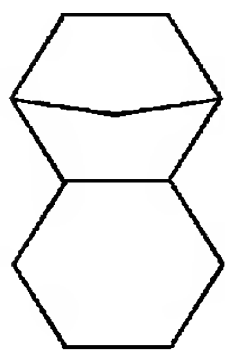
(1-4-2)



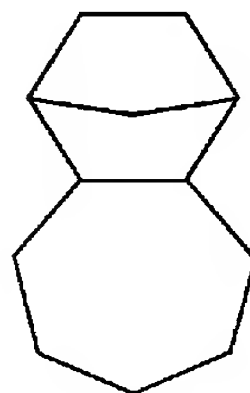
(1-4-3)



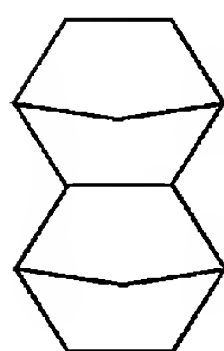
(1-4-4)



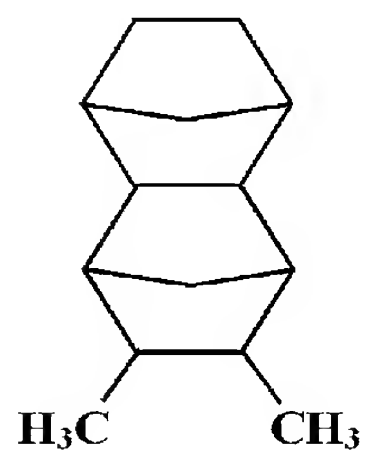
(1-4-5)



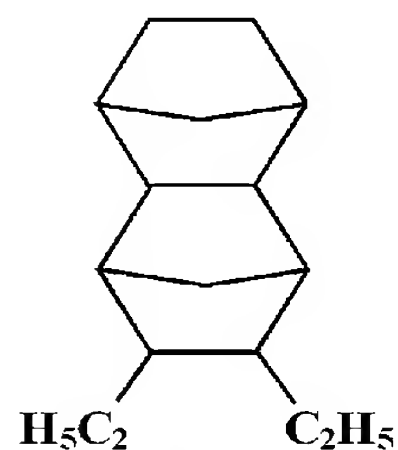
(1-4-6)



(1-4-7)

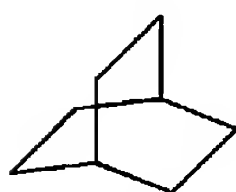


(1-4-8)

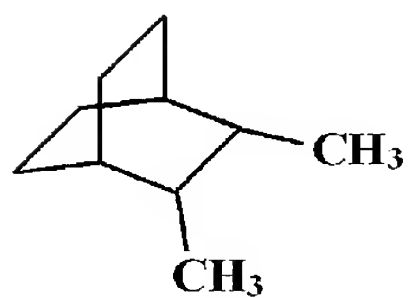


(1-4-9)

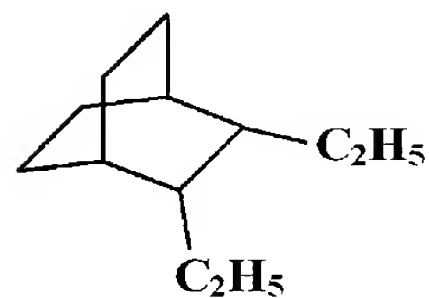
【化 2 4】



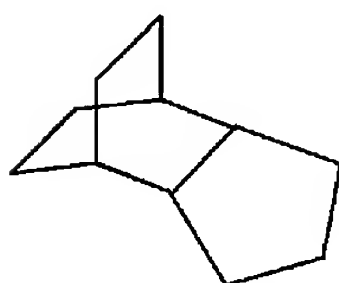
(1-4-10)



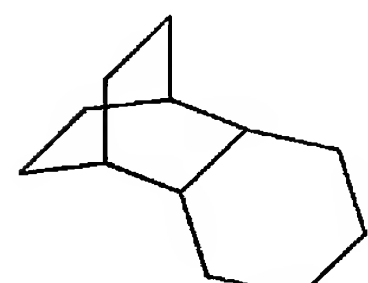
(1-4-11)



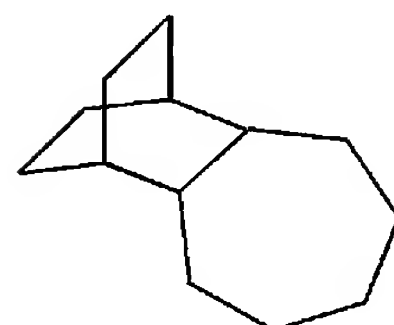
(1-4-12)



(1-4-13)



(1-4-14)



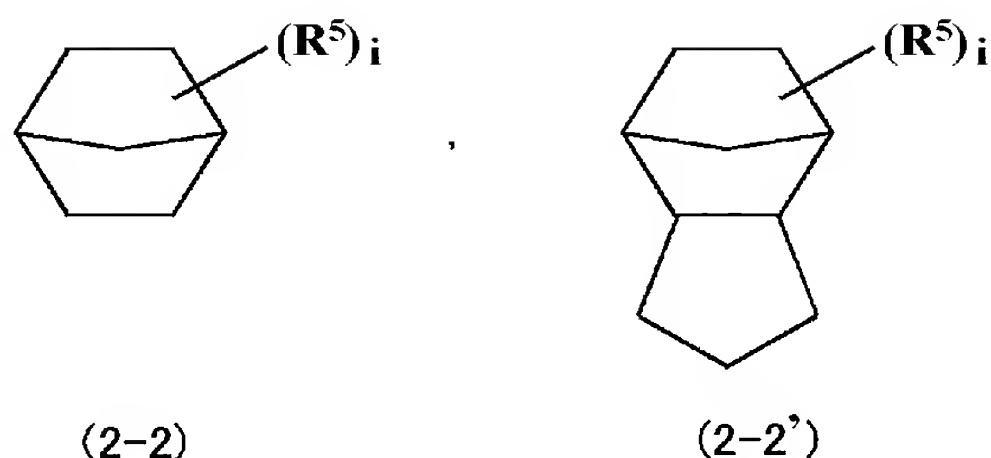
(1-4-15)

【 0 0 1 6】

式 (1 - 4) における好ましい化合物としては式 (2 - 2) 、式 (2 - 2 ') で表される

。

【化 2 5】



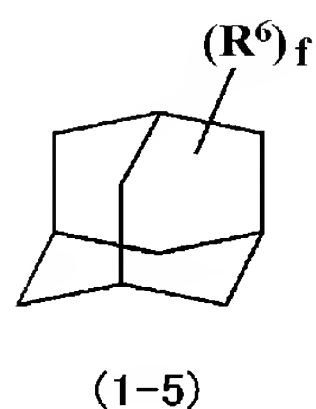
式 (2-2)、(2-2') において、 R^5 は式 (1-4) における R^5 と同一であり、好ましい i は 0、1 または 2 である。 i が 0 であることが (1-1) における a と同様の理由で特に好ましい。

好ましい化合物 (2-2)、(2-2') の具体例としては上記 (1-4-1) ~ (1-4-6) の化合物が挙げられる。

特に好ましい具体例としては、*exo*-テトラヒドロジシクロペンタジエンが挙げられる。

【0 0 1 7】

【化 2 6】



式 (1-5) において、 R^6 は炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1 ~ 10 のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 f は 0 ~ 10 の整数を表し、 R^6 が複数存在する場合、その R^6 は同一でも異なってもよく、 R^9 および R^{10} は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。

R^6 は、式 (1-1) の R^1 と同一である。

式 (1-5) において R^6 の置換基としては 193 nm の放射線透過率の観点から炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1 ~ 10 のフッ素置換炭化水素基が好ましい。

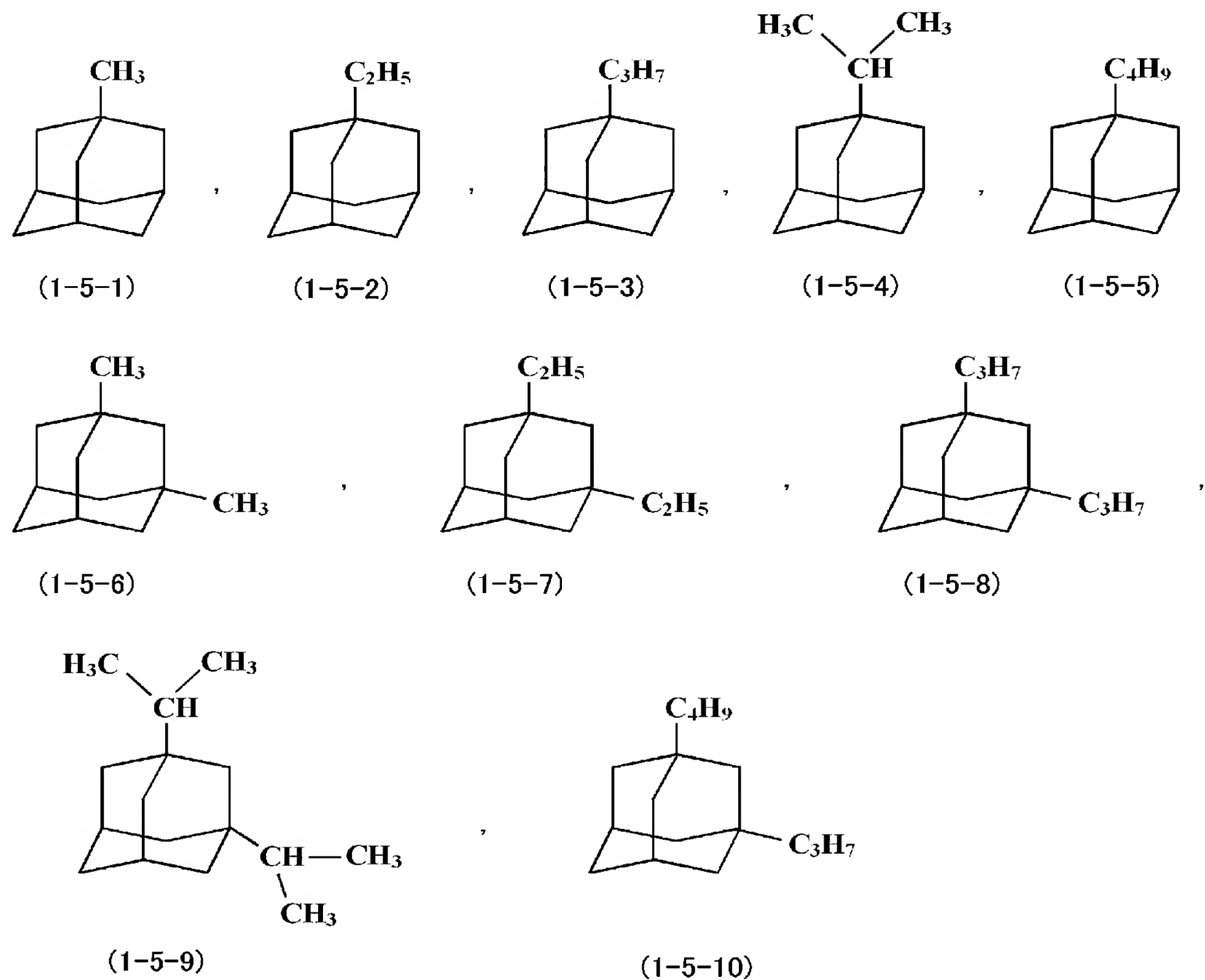
上記置換基の中で、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 14 の脂環族炭化水素基が、(1-1) の R^1 と同様の理由で好ましい。

好ましい f は 1 または 2 である。また、置換基の位置は、橋頭位が好ましい。

式 (1-5) における好ましい例としては以下の一般式で表される化合物が挙げられる。

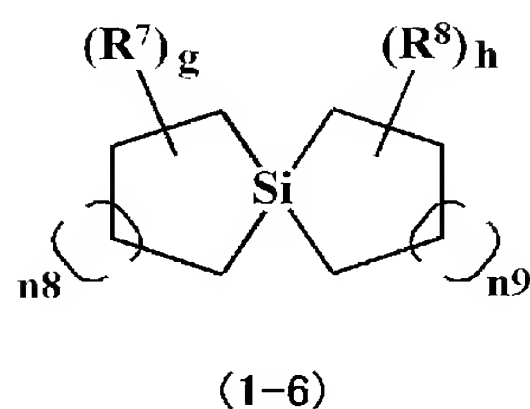
。

【化 2 7】



【 0 0 1 8】

【化 2 8】



式 (1-6) において、 R^7 および R^8 は炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1 ～ 10 のフッ素置換炭化水素基、 $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$ 基、または $-\text{SO}_2\text{R}^{10}$ 基を表し、 g および h はそれぞれ 0 ～ 6 の整数を表し、 n_8 および n_9 は 1 ～ 3 の整数を表し、 R^9 および R^{10} は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。

R^7 および R^8 は、式 (1-1) の R^1 と同一である。

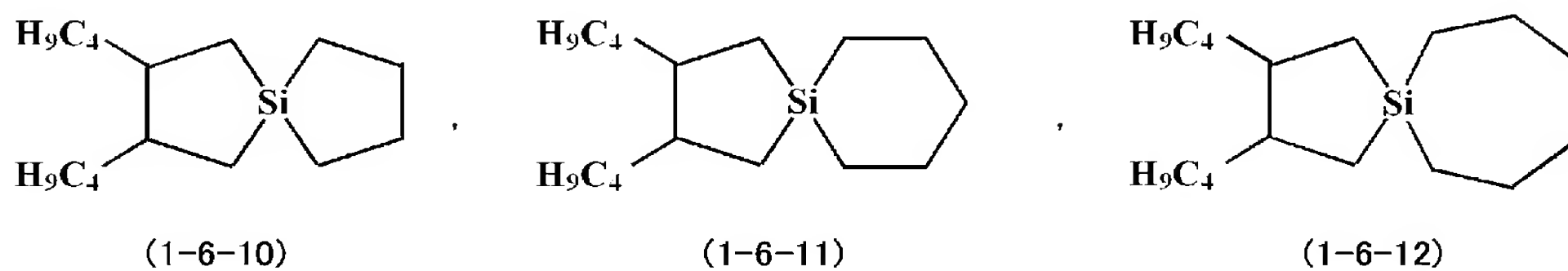
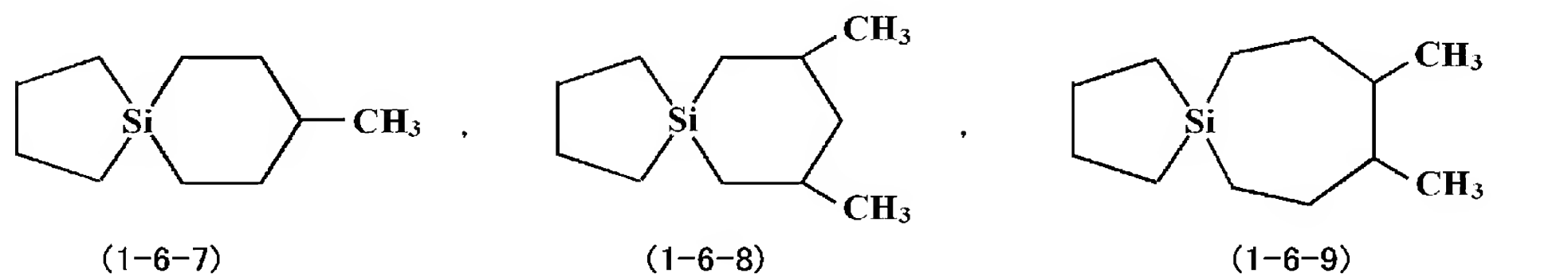
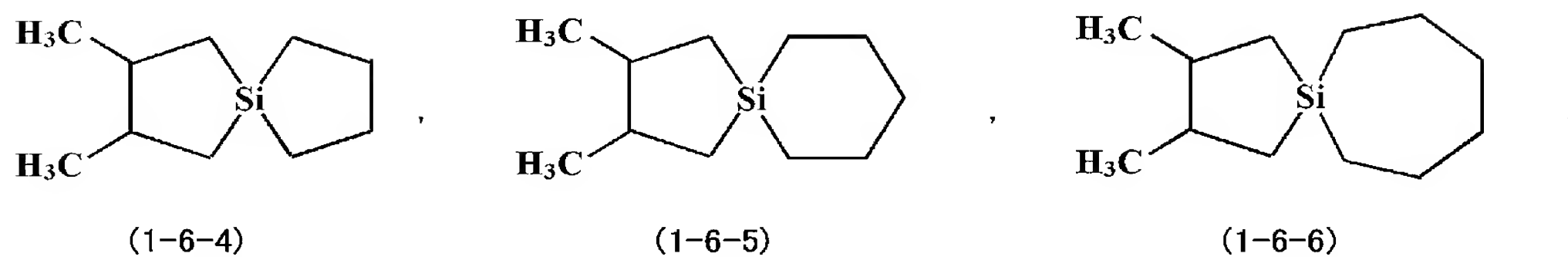
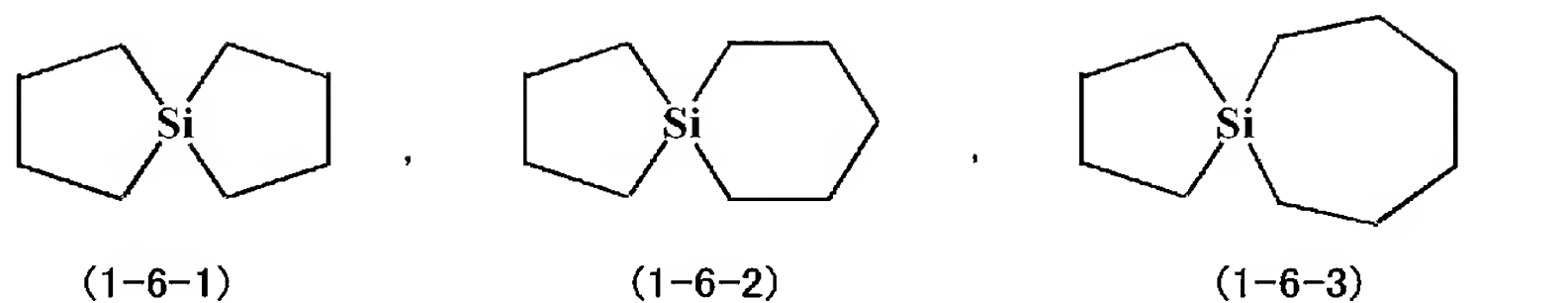
式 (1-6) において R^7 および R^8 の置換基としては 193 nm の放射線透過率の観点から炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1 ～ 10 のフッ素置換炭化水素基が好ましい。

上記置換基の中で、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 14 の脂環族炭化水素基が、(1-1) における R^1 と同様の理由で好ましい。

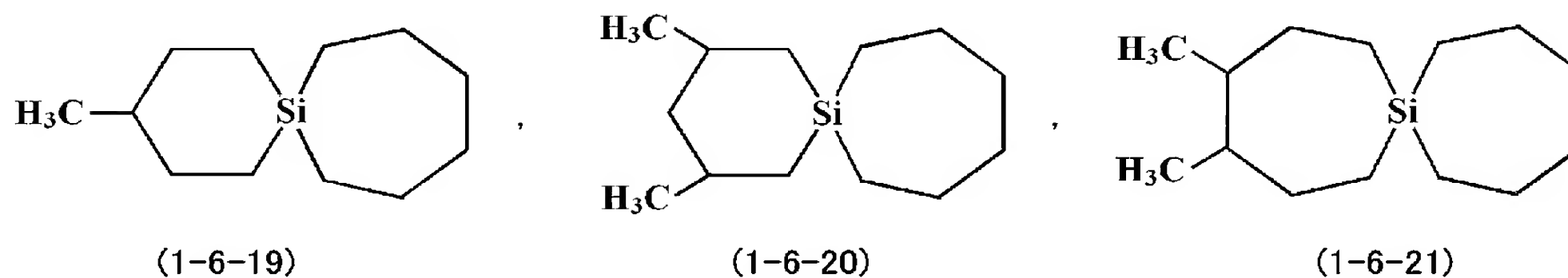
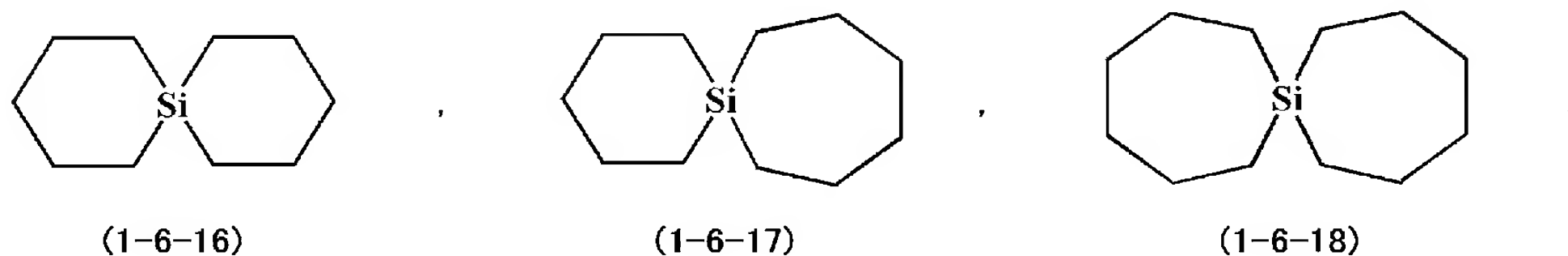
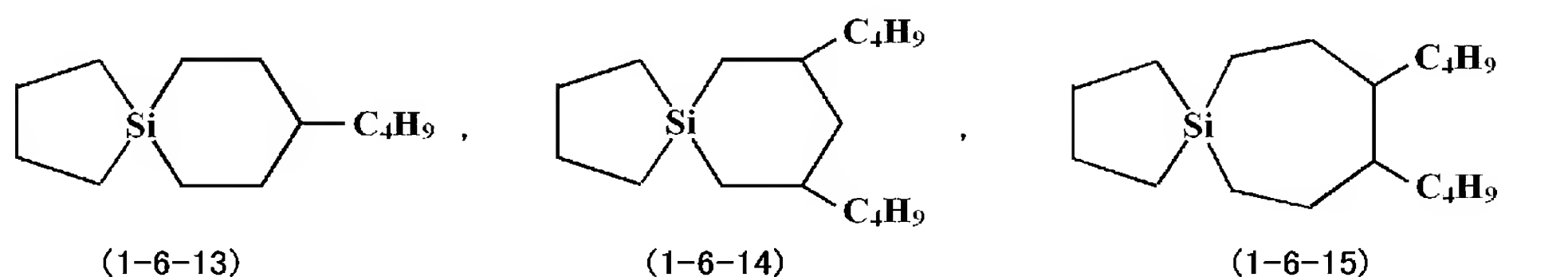
好ましい g および h は 0、1 または 2 であり、 n_8 および n_9 は 1 ～ 3、特に好ましくは 1 または 2 である。

好ましい化合物 (1-6) の具体例を以下に示す。

【化 2 9】



【化 3 0】



式 (1 - 6) における好ましい例としては、5 - シラシクロ [4 , 4] ノナンが挙げられる。

【 0 0 1 9】

式 (1 - 1) ~ 式 (1 - 6) の中で特に好ましい化合物は式 (1 - 1) 、式 (1 - 4) で記された構造を有し、かつこれらの化合物が無置換であるか、炭素数 1 ~ 1 0 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 1 4 の脂環式炭化水素基である化合物であり、この中で無置換で

ある化合物が特に好ましい。

【0020】

上記化合物は、液浸露光装置が作動する温度において液体であり、屈折率は純水よりも高いことが前述した(i i i)式、(i v)式の理由で好ましい。

具体的には、屈折率が水と露光前のレジスト膜（または液浸用上層膜）との間の値であり、かつ水と比較してより高い値であることが望ましく、波長193nmにおける屈折率が1.45～1.8、好ましくは1.6～1.8の範囲、波長248nmにおける屈折率が1.38～1.65、好ましくは1.5～1.65の範囲である。また、25℃において、D線（波長589nm）における屈折率が1.4以上、好ましくは1.4～2.0、更に好ましくは1.40～1.65の範囲である。

【0021】

また、使用環境の変化による屈折率変化はデフォーカスの原因となるため本化合物は屈折率が温度、圧力等の影響を受けにくい化合物であることが望ましい。特に、温度については、レンズ、レジスト材料の光吸収に伴う発熱により使用時に変化することが想定されるため、屈折率の温度依存性が低いことが望ましい。具体的には、屈折率(n)の温度(T)による変化率 dn/dT の絶対値が好ましくは、 $5.0 \times 10^{-3} (^{\circ}\text{C}^{-1})$ 、更に好ましくは $7.0 \times 10^{-4} (^{\circ}\text{C}^{-1})$ 以内である。

また、本観点から、本化合物の比熱は大きい値であることが好ましく、具体的には比熱の値は $0.1 \text{ cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $0.30 \text{ cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 以上である。

また、上記化合物は、その屈折率が色収差による影響を受けにくいことが好ましく、露光波長周辺における屈折率の波長依存性が小さいことが好ましい。

【0022】

また、他の特性としては、遠紫外領域での透過性が高く、粘度、酸素、窒素等の気体の溶解度、レンズ、レジスト（またはレジスト上層膜）との接触角、表面張力、引火点等が下記に記す適当な範囲であることが望ましい他、レンズ、レジスト材料との化学的相互作用が少ないことが望まれる。以下、これらの特性について具体的に説明する。

193nmにおける透過率は、光路長1mmの透過率が70%以上であることが望ましく、特に望ましくは90%以上である。この場合、透過率が70%以下であると液体の光吸収により生じたエネルギーによる発熱が起こりやすくなり、温度上昇による屈折率の変化による光学像のデフォーカスが起こりやすくなる。また、液体の吸収により、レジスト膜に到達する光量が減少し、スループットの大幅な低下を引き起こす原因となる。

【0023】

粘度は20℃における粘性係数が $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、特にウエハとレンズ材料の間のギャップが1mm以下の環境で使用する場合は好ましくは $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、特に好ましくは $0.005 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。粘性係数が $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である場合、レジスト膜（または液浸用上層膜）とレンズ材料の間のギャップに液体が浸入しにくい、あるいは、液浸の液体供給方法として局所液浸法、露光方式として、ウエハをのせたステージを動かすことにより、ウエハを全面露光するステップアンドスキャン方式を用いた場合に摩擦による温度上昇が起こりやすい傾向にあり温度変化による光学特性変化の影響を受けやすい。また、特にウエハとレンズ材料の間のギャップが1mm以下である場合、前者の理由から粘性係数は $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが望ましく、この場合、ギャップの距離（液膜の厚さ）を低減させることにより、液体の透過率を上昇させ、液体の吸収の影響を受けにくくすることができ好適である。

また、粘性係数が大きくなった場合液中の気泡（ナノバブル、マイクロバブル）の生成が起こりやすくなり、また、該気泡の寿命が長くなるため好適でない。

【0024】

また、本発明に係る液体への気体の溶解度は、酸素および窒素の25℃、分圧が1atmであるときの液体中の気体のモル分率であらわされる溶解度が好ましくは $0.5 \times 10^{-4} \sim 70 \times 10^{-4}$ 、更に好ましくは $2.5 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4}$ であり、これらの気体

の溶解度が 0.5×10^{-4} 以下である場合レジスト等から発生したナノバブルが消失しにくいためバブルによる光散乱によりパターンニング時にレジストの欠陥が生じやすくなる。また 70×10^{-4} 以上であると露光時に周囲の気体を吸収するため、気体の吸収による光学特性の変化の影響を受けやすくなる。

【0025】

また、本発明の液体とレジスト（または液浸用上層膜）との間の接触角は好ましくは 20° から 90° 、更に好ましくは 50° から 80° であり、また、レンズ材料との接触角は好ましくは 20° から 90° 、更に好ましくは 50° から 80° である。本発明の液体と露光前のレジスト（または液浸上層膜）との接触角が 20° 以下であるとギャップに対して液体が浸入されにくく、また、露光方式として上記、局所液浸法とステップアンドスキャン方式の組み合わせを用いた場合液体が膜中に飛散しやすくなる。一方、本発明の液体と露光前のレジスト（または液浸上層膜）との接触角が 90° 以上になると凹凸のあるレジスト（または上層膜）境界面で気体を取り込みやすくなり、気泡が発生しやすくなる。このような現象は、Immersion Lithography Modeling 2003 Year-End Report (International SEMATECH)に記載されている。

また、本発明の液体とレンズ材料との接触角が 20° 以下である場合、ギャップに液体が浸入されにくくなる傾向があり、 90° 以上である場合レンズ表面と液体の間に気泡が生じる傾向がある。

また、特に現在水の液浸露光で用いられているのと同様の、局所液浸法による液浸でステップアンドスキャン方式の露光機に使用する場合、スキャン時の液体の飛散が問題となるため、本発明の液体は表面張力が高いことが望ましい。具体的には 20°C における表面張力は好ましくは $5\text{ dy n/cm} \sim 90\text{ dy n/cm}$ 、更に好ましくは $20\text{ dy n/cm} \sim 80\text{ dy n/cm}$ である。

本発明の液体とレジスト表面との接触角が好適でない場合、適当な液浸上層膜を使用することにより接触角を改善することができる。特に本発明の液体は低極性であるため、高極性上層膜を用いることにより接触角を高くすることができる。

【0026】

本発明の液体は使用環境下で爆発、発火、引火等の危険性が低い化合物であることが好ましい。具体的には引火点は 25°C 以上であることが好ましく、 50°C 以上であることが更に好ましい、発火点は好ましくは 180°C 以上、更に好ましくは 230°C 以上である。また、 25°C における蒸気圧は 50 mmHg 以下であることが好ましく、更に好ましくは 5 mmHg 以下である。

また、人体、環境に対する有害性が低いことが好ましく具体的には、人体に対する有害性に関しては、急性毒性が低く、発がん性、変異原性、催奇形性、生殖毒性等のない化合物が好ましい。具体的には、例えば、許容濃度が、好ましくは 30 ppm 以上、更に好ましくは 70 ppm 以上であり、Ames試験の結果は陰性である液体が望ましい。環境に対する有害性については、残留性、生態蓄積性のない化合物が望ましい。

【0027】

また、本発明の液体はガスクロマトグラフィーで測定した純度が 95.0% 以上であることが好ましく、特に好ましくは 99.0% 以上であり、更に好ましく純度が 99.9% 以上である。

特に、 193 nm 等露光波長において、吸光度が大きいオレフィンを含有する化合物、芳香族環を含有する化合物、硫黄(スルフィド、スルホキシド、スルホン構造)、ハロゲン、カルボニル基、エーテル基を含有する化合物等の割合は 0.01 重量%未満であることが好ましく、 0.001 重量%未満であることが特に好ましい。

また、本化合物からなる液体は半導体集積回路製造工程に使用されるものであることから、金属または金属塩含有量が低いことが好ましく、具体的には好ましくは金属含量が 100 ppb 以下、更に好ましくは 1.0 ppb 以下である。

また、本液体中の酸素濃度は好ましくは 100 ppm 以下、更に好ましくは 10 ppm

以下である。酸素濃度が100ppmをこえると溶存酸素による酸化反応等による透過率低下が起こりやすい傾向にある。

また、本液体は特に偏光露光を行なう場合、旋光性を有すると光学コントラスト低下の原因となるため、旋光性を有さない液体であることが好ましい。具体的には、本液体を構成する化合物が旋光性を有しない(光学活性でない)化合物であることが好ましく、液体の構成化合物が旋光性を有する(光学活性な)化合物である場合には等量の光学異性体を含む(ラセミ体として存在し)、液体全体として光学活性を有しないことが好ましい。

【0028】

本発明の化合物は、市販の化合物として入手できるか、あるいは、既存の種々の合成法により入手可能な原料から製造することができる。以下、本化合物の製造法について具体例を挙げて説明する。

例えば、式(2-1)で示した化合物については、石炭コークス炉からでる乾留油、石油系の接触改質油および流動接触分解油、さらにはエチレンの製造副生成物のナフサ分解油等に含まれているナフタレンまたは、ナフタレン誘導体を適当な触媒を用いて、接触水素化により核水添することにより製造することができる。

上記、接触改質油、流動改質油、ナフサ分解油にはナフタレン、アルキルナフタレンの他、ベンゼン、アルキルベンゼン、フェナントレン、アントラセン、その他の多環芳香族およびその誘導体、ベンゾチオフェンおよびその誘導体等の硫黄含有化合物、ピリジンおよびその誘導体等の窒素含有化合物が含有されており、原料となるナフタレン及びナフタレン誘導体はこれらの混合物から分離精製することにより得ることができる。

【0029】

上記化合物(2-1)の製造に使用するナフタレンおよびナフタレン誘導体中には上記のうち硫黄含有化合物の含有量が低いものが好ましい。この場合硫黄含有化合物の含有量は好ましくは100ppm以下、更に好ましくは50ppm以下である。硫黄含有化合物の含有量が100ppmをこえると該硫黄含有化合物が接触水素化の際の触媒毒となり核水添反応の進行を妨げる原因となる他、化合物(2-1)中に該硫黄含有化合物に由来する硫黄含有不純物が混入し、精製により除けない場合、本発明の液体の193nm等の露光波長における透過率が低下する原因となる。

【0030】

また、特に、化合物(2-1)のうち、cis-デカリンまたはtrans-デカリンおよびその混合物を製造する場合は、原料となるナフタレンの純度が高いことが望ましく、好ましいナフタレンの純度は99.0%以上、特に好ましいナフタレンの純度は99.9%以上である。この場合、不純物として硫黄化合物等の含有量が高い場合上記の問題が起こるほか、不純物として他のナフタレン誘導体、芳香族化合物およびその誘導体が含まれた場合、これらの不純物が水添された分離困難な炭化水素化合物を生成し、デカリンの純度制御が困難となる。

【0031】

また、接触水素化の触媒としては、ニッケル系、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム等の貴金属系触媒のほか、コバルト・モリブデン、ニッケル・モリブデン、ニッケル・タングステン等の硫化物を用いることができる。この中でニッケル系触媒がその触媒活性、コストの面から好ましい。

また、これらの金属触媒は適当な担体に担持して使用することが好ましく、この場合触媒が担体上に高分散されることにより、水素化の反応速度があがる他、特に、高温、高压条件下における活性点劣化を防止し、また、触媒毒に対する抵抗力が向上する。

該担体としては、 SiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 ThO_2 、珪藻土、活性炭等を好適に使用することができる。

また、上記接触水素化の方法としては、溶剤を用いない気相法および原料を適当な溶剤に溶解して反応させる液相法を用いることができる。この中で、気相法がコストおよび反応速度に優れるため好ましい。

気相法を用いる場合、触媒としてはニッケル、白金等が好ましい。使用する触媒の量は

多いほど反応速度があがるが、コストの面から好ましくない。したがって、反応速度を速め、反応を完結させるためには触媒量を少なくし、温度および水素圧が高い条件で反応させることが好ましい。具体的には触媒量が原料ナフタレン（ナフタレン誘導体）対比0.01～10重量部で水素圧が5～15 MPa、反応温度は100℃～400℃程度で反応させるのが好ましい。

また、例えば特許文献（特開2003-160515）に記された方法によりニッケルまたは白金、パラジウム系触媒を用いて中間体のテトラリンからナフタレンを除去する方法により、マイルドな条件で目的物を得ることもできる。

【0032】

上記の反応において、反応転化率は好ましくは90%以上、更に好ましくは99%以上である。

上記反応後、適当な精製を行なうことにより、未反応原料、触媒等の不純物を除去することが好ましい。

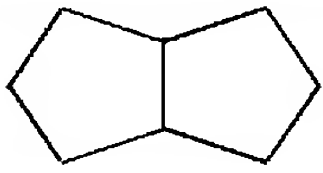
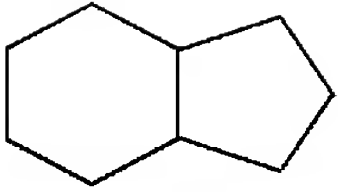
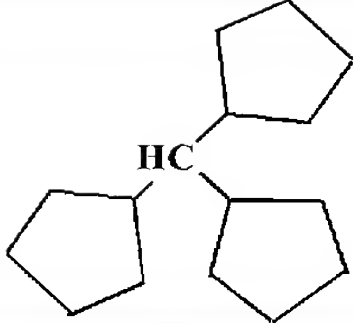
上記精製法としては、精密蒸留、水洗、濃硫酸洗浄、ろ過、晶析等の精製法およびその組み合わせを用いることができる。この中で、精密蒸留が不揮発性の触媒由来の金属その他の金属除去、原料由来の成分の両方の除去に対して有効であることから好ましい。この場合、原料化合物および原料由来の不純物を除去する観点から、生成物と不純物の沸点差に応じて、ある程度以上の理論段数を有する蒸留塔を使用して蒸留することが好ましい。目的物が*cis*-デカリン（沸点194℃）、*trans*-デカリン（沸点187℃）の場合、通常理論段数30～100段の蒸留塔を用いることにより、ナフタレン（沸点218℃）、テトラリン（沸点207℃）を分離することができる。

蒸留精製を行わない場合、原料由来の不純物を除去するために濃硫酸洗浄を行なうことが好ましく、また、触媒由来の金属を除去するために触媒に応じた脱メタル処理を行なうことが好ましい。

【0033】

以下、好ましい液浸露光用液体の構造および物性値の具体例を表1に示す。

【表 1】

構造	沸点(°C)	D線屈折率	粘度 (Pa·s)
		20°C	20°C
	136	1.46	0.001859
	159	1.46	0.001618
	110.5/1Torr	1.5	0.001011
cis-デカリン	195	1.48	0.003381
trans-デカリン	187	1.47	0.002128
exo-テトラヒドロジシクロペンタジエン	185	1.49	0.001011
スピロ[4, 4]ノナン	154	1.46	—
トリシクロペンチルメタン	110.5/1Torr	1.50	—
2-エチルアダマンタン	219	1.50	—

また、trans-デカリンの諸物性データを表 2 に示す。

【表 2】

物性項目		物性値
項目	条件	
融点	760mmHg	-30.382 °C
沸点	760mmHg	187.310 °C
比重	20°C/4°C	0.86969
屈折率	589nm	1.47
	193nm	1.63
dn/dT	193nm	$5.7 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
双極子モーメント		0 D
粘性率	20°C/4°C	0.002128 Pa·s
表面張力	20°C	29.89 dyn
比熱		54.61 cal/°C·mol
蒸気圧	25°C	0.78 mmHg
引火点		58 °C
発火点		262 °C
LD50		4120 mg/kg
簡易Ames試験		陰性

【0034】

本発明の液浸露光用液体は上記式（1-1）～（1-6）から選ばれる構造を有するので例えば193nmにおける吸光度が小さく好適であるが、該波長領域の吸光度は微量不純物の影響を受けやすい。これらの不純物は上記液体を適当な方法で精製することによって除去することができる。例えば（1-1）～（1-5）の構造を有する、飽和炭化水素化合物については、濃硫酸洗浄、水洗、アルカリ洗浄、シリカゲルカラム精製、精密蒸留、アルカリ条件下での過マンガン酸塩処理およびこれらの組み合わせで精製することができる。

具体的には、例えば濃硫酸洗浄を濃硫酸の着色がなくなるまで繰り返し、その後、水洗、アルカリ洗浄により濃硫酸を除去し、更に水洗、乾燥後、精密蒸留を行なうことにより好適に精製することができる。

また、化合物によっては前期処理を行なう前にアルカリ性条件下過マンガン酸塩で処理することにより更に効率よく不純物を除去することができる。

【0035】

上記精製操作のうち、濃硫酸洗浄は193nmにおいて吸収の大きい芳香族化合物、炭素-炭素不飽和結合を有する化合物の除去に有効であり好ましい精製法である。該処理は精製する化合物により最適な攪拌法、温度範囲、処理時間、処理回数を選定して処理することが望ましい。

具体的には温度については、高いほど不純物除去の効率はあがるが、同時に副反応により吸収原因となる不純物が生成しやすくなる傾向にある。好ましい処理温度は-20°C～40°C、特に好ましい処理温度は-10°C～20°Cである。

処理時間については長いほど、上記芳香族化合物、炭素-炭素不飽和結合を有する不純物との反応が進み上記不純物の除去効率があがるが、副反応による吸収原因となる不純物の生成量が増加する傾向にある。

上記濃硫酸処理で精製を行なう場合処理後に本発明の液体中に残存する濃硫酸由来の酸性不純物。濃硫酸処理により生成したスルホン酸成分を完全に除去するため、アルカリ洗浄、純水洗浄および水分除去のための乾燥処理を行なうことが好ましい。

また、濃硫酸洗浄後に精密蒸留を行なうことにより、より効率よく吸収原因となる不純物を除去することができる。

【0036】

該精密蒸留は除去すべき不純物と本発明の液体の沸点差に応じてその分離に必要な理論段数以上の理論段数を有する蒸留塔で行なうことが好ましい。この場合好ましい理論段数は10段～100段、特に好ましい理論段数は30段～100段である。

また、該精密蒸留は適当な温度条件下で行なうことが好ましい。蒸留温度が高くなると化合物の酸化反応等により吸収の低減効果が小さくなる傾向にある。好ましい蒸留温度は30℃～120℃、特に好ましい蒸留温度は30℃～80℃である。

上記の温度範囲での蒸留を行なうために、必要に応じて該精密蒸留は減圧下で行なうことが好ましい。

上記精製処理は窒素またはアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。

また、上記処理のうち過マンガン酸塩による処理は特に非芳香族の炭素－炭素不飽和結合含有化合物の除去に有効であるが、3級炭素を有する化合物については3級炭素の酸化反応が起こりやすいことから、3級炭素を有さない化合物の精製に好適である。

また、該処理は副反応を防ぐ観点から室温以下の低温で行なうことが好ましい。

【0037】

具体例として、(cis,trans混合物：Aldrich社製)デカリン、trans－デカリン(東京化成社製)、後述する実施例1に示す方法で精製を行なった精製後trans－デカリン、exoo－テトラヒドロジシクロペンタジエン(東京化成社製)、実施例2に示す方法で精製を行なった精製後exoo－テトラヒドロジシクロペンタジエンの屈折率および透過率の測定結果を表3～表4に示す。なお、参照液体としてのアセトニトリル、液浸露光用液体として用いられる純水、沃化メチレンを比較例として用いた。

屈折率は、cis、trans－デカリンおよび精製後trans－デカリン、アセトニトリルについて紫外領域での屈折率を測定した。測定装置は、MOLLER－WEDDEL社製ゴニオメータースペクトロメーター1形UV－VIS－IRを用い、測定方法は最小偏角法により測定温度25℃で測定した。また、透過率は、日本分光社製JASCO－V550を用いて、光路長10mmの石英セルで測定した。

【表3】

波長(nm)	屈折率		
	デカリン (cis,trans-混合物)	精製後 trans-デカリン	アセトニトリル
486.269	1.477	—	1.346
388.975	1.489	—	1.353
312.657	1.501	—	1.366
289.444	1.517	—	1.386
253.728	1.539	—	1.403
226.572	1.568	—	1.414
214.506	1.586	—	1.428
194.227	1.637	1.632	1.441

【表 4】

	透過率(193nm;mm ⁻¹) (%)	屈折率 (193nm)	屈折率 (589nm)
デカリン (cis,trans混合物)	73.5	1.64	1.48
trans-デカリン(東京化成品)	10 以下	-	1.48
精製後trans-デカリン	90.1	1.63	1.48
exo-テトラヒドロジシクロペンタジエン (東京化成品)	10 以下	-	-
精製後exo-テトラヒドロジシクロペンタジエン	87.70	-	-
アセトニトリル	91.8	1.44	1.34
純水	94	1.44	1.34
ヨウ化メチレン	10 以下	-	1.7

【0038】

また、本発明の化合物は低極性化合物であるため酸素、窒素等の気体の溶解度が高い。このため、これらの気体の溶存の影響を受けやすく、たとえば大気雰囲気下で放置した場合、溶存酸素の吸収または溶存酸素が光により励起されて生じるオゾンの吸収、あるいは溶存酸素の関与する酸化反応等により例えば193nmの透過率の低下が起こる傾向がある。このため、これらの化合物は脱気処理を施し、窒素、アルゴン等の不活性で吸収の少ない気体中で保存することが望ましい。具体的には保存液体中の酸素濃度が100ppm以下であることが好ましく、更に好ましくは10ppm以下になるように処理することが好ましい。

【0039】

以下、本発明の液浸露光用液体を用いた液浸露光方法について説明する。

本発明の液浸露光用液体は、上記に述べたように不活性気体中で保存することが望ましいが、その際の容器としては、容器成分または容器のふたの成分(例えば、プラスチックに配合される可塑剤等)の溶出のない容器で保存することが望ましい。好ましい容器の例としては例えば材質がガラス、金属(例、SUS)、陶器である容器が挙げられるが、特に好ましくは材質がガラスの容器である。

また、好ましい容器のふたの例としては、例えば材質がポリエチレンで可塑剤を含まないふたや、材質がガラス、金属(例、SUS)、陶器であるふたが挙げられる。

また、容器から露光機に送液時に使用する配管については、上記と同様の溶出の起こらない配管であることが望ましく、好ましい配管の材質としてはガラス、金属、陶器等が挙げられる。

本発明の液浸露光用液体は、液浸露光に用いた場合、微粒子、気泡(マイクロバブル)がパターンの欠陥等の原因となることから、微粒子および気泡の原因となる溶存気体の除去を露光前にしておくことが好ましい。

微粒子の除去方法としては適当なフィルターを用いてろ過する方法が挙げられる。フィルターとしては、微粒子の除去効率がよく、かつろ過時に溶出による、露光波長における吸収の変化のない材質を用いたフィルターが好ましい。好ましいフィルター材質としては、例えばガラス、金属(例えば、SUS、銀)、および金属酸化物が挙げられる。

溶存気体の除去方法としては、例えば減圧脱気法、超音波脱気法、気体透過性膜による脱気法、各種のデガッサーを用いた脱気法等が挙げられる。

本発明の液浸露光用液体は露光時は光学系の一部となるため、液体の屈折率などの光学的性質の変化の影響のない環境で使うことが望ましい。例えば、液体の光学特性に影響を与える温度、圧力等を一定にした環境下で使うことが望ましい。例えば温度については好ましくは、±0.1℃、更に好ましくは±0.01℃の範囲で管理することが望

ましい。

また、本発明の液体を用いた液浸露光は、大気雰囲気下で行なうことも可能であるが、上述のように、本発明の液体に対する酸素の溶解度が高く、露光波長における吸収特性に影響を与える場合があるため、露光波長における吸収の少なく、液体と化学反応を起こさない不活性気体中で露光することが望ましい。好ましい該不活性気体としては、例えば、窒素、アルゴン等が挙げられる。

また、空気中の有機成分による汚染による液体の露光波長における吸収特性の変化を防ぐ観点から、使用雰囲気中の有機成分濃度を一定レベル以下に管理することが好ましい。この有機成分濃度の管理方法としては、上記不活性気体雰囲気に高純度のものを用いるほか、有機成分を吸着するフィルター、各種ガス精製管(装置)を使用する方法等が挙げられる。濃度管理のためには、定期的に周辺雰囲気の分析を行なうことが好ましいが、この目的には例えばガスクロマトグラフィーを用いた種々の分析法を用いることができる。

【0040】

露光領域の液浸の液体供給方法としては、moving pool法、seimmining stage法、Local Fill法(局所液浸方式)が知られているが(特別セミナー液浸露光技術(2004年5月27日開催)セミナーテキスト参照)、局所液浸法が液浸露光用液体の使用量が少なくすむため好ましい。

本液体を用いた液浸露光用の最終(対物)レンズ材料としては現行の CaF_2 あるいはfused silicaがその光学特性から好ましい。他の好ましいレンズ材料としてはたとえば高周期アルカリ土類金属Mのフッ素塩および一般式 $\text{Ca}_x\text{M}_{1-x}\text{F}_2$ で表される塩等が好ましく、該材料を用いた場合、 CaF_2 ($n@193\text{nm}=1.50$)、fused silica ($n@193\text{nm}=1.56$)と比較してレンズの屈折率が高くなるため、とりわけ開口数が1.5をこえる高NAのレンズを設計、加工する際に好ましい。

本発明の液体は、使用後に再利用することができる。露光時のレジスト膜からの溶出等の影響が無視できるレジスト(またはレジスト上層膜)を用いた場合、本発明の液体は精製することなく再利用できるが、その場合は、脱気、ろ過等の処理を行なった後再利用することが好ましい。これらの処理はインラインで行なうことが工程を簡易化の観点から好ましい。

また、使用時に上記のレジスト膜からの溶出等が1回の使用で無視できるレベルであっても、使用回数が一定回数をこえた場合、蓄積された不純物の影響により、液体の物性が変化することが予想されるため、一定回数使用後に回収、精製を行なうことが好ましい。

該精製の方法としては、水洗処理、酸洗浄、アルカリ洗浄、精密蒸留、適当なフィルター(充填カラム)を用いた精製、ろ過等の方法および、上記に述べた本発明の液体の精製法、あるいはこれらの精製法の組み合わせによる方法が挙げられる。この中で、水洗処理、アルカリ洗浄、酸洗浄、精密蒸留あるいはこれらの精製法の組み合わせにより精製を行なうのが好ましい。

上記アルカリ洗浄は本発明の液体に溶出した露光により発生した酸の除去、酸洗浄は本発明の液体に溶出したレジスト中の塩基性成分の除去、水洗処理は本発明の液体に溶出したレジスト膜中の光酸発生剤、塩基性添加剤、露光時に発生した酸等の溶出物の除去に対して有効である。

精密蒸留については、上記添加剤のうち低揮発性の化合物の除去に対して有効な他、露光時にレジスト中の保護基の分解により発生する疎水性成分を除去するのに有効である。

【0041】

式(1-1)～式(1-6)で表される液浸露光用液体は、それぞれ単独でも、また混合物であっても使用できる。好ましい例としては、単独で使用する場合である。単独で使用するにより、液浸露光条件を設定しやすくなる。

また、本発明の液体は必要に応じて本発明以外の液体と混合して使用することができ、そうすることにより、例えば屈折率、透過率等の光学特性値、接触角、比熱、粘度、膨張率等の物性値を所望の値にすることができる。

本目的に使用される本発明以外の液体としてはその他の液浸露光可能な溶剤の他、各種の消泡剤、界面活性剤等を使用することができ、バブルの低減や、表面張力のコントロールに有効である。

【0042】

上記液浸露光用液体を用いて、液浸露光がなされる。

基板上にフォトレジストを塗布してフォトレジスト膜が形成される。基板は、例えばシリコンウエハ、アルミニウムで被覆したウエハ等を用いることができる。また、レジスト膜の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に記載されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくことができる。

使用されるフォトレジストは、特に限定されるものではなく、レジストの使用目的に応じて適時選定することができる。フォトレジストの樹脂成分としては、酸解離性基を含む高分子が挙げられる。該酸解離性基は露光により分解しないことが好ましく、とりわけ、該分解後生成物が露光条件下で揮発し、本発明の液体に溶出しないものであることが好ましい。これらの高分子の例としては、高分子側鎖に脂環族基、ラクトン基およびこれらの誘導体等を含む樹脂、ヒドロキシシスチレン誘導体等を含む樹脂等が挙げられる。

特に高分子側鎖に脂環族基、ラクトン基およびこれらの誘導体を含む樹脂を用いるフォトレジストが好ましい。これらのフォトレジストは、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物と類似する化学構造を含むので、本発明の液浸露光用液体との親和性に優れる。また、フォトレジスト膜を溶出させたり溶解させたりしない。

【0043】

フォトレジストの例としては、樹脂成分として酸解離性基を含む高分子と、酸発生剤と、酸拡散制御剤等の添加剤を含有する化学増幅型のポジ型またはネガ型レジスト等を挙げることができる。

本発明の液浸露光用液体を用いる場合、特にポジ型レジストが好ましい。化学増幅型ポジ型レジストにおいては、露光により酸発生剤から発生した酸の作用によって、重合体中の酸解離性有機基が解離して、例えばカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

【0044】

フォトレジスト膜は、フォトレジスト膜を形成するための樹脂組成物を適当な溶媒中に、例えば0.1～20重量%の固形分濃度で溶解したのち、例えば孔径30nm程度のフィルターでろ過して溶液を調製し、このレジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布方法により基板上に塗布し、予備焼成（以下、「PB」という。）して溶媒を揮発することにより形成する。なお、この場合、市販のレジスト溶液をそのまま使用できる。該、フォトレジスト膜は、液浸上層膜および液浸用液体よりも高屈折率であることが好ましく、具体的にはフォトレジスト膜の屈折率 n_{RES} が1.65以上の範囲にあるのが好ましい。特にNAが1.3以上の場合 n_{RES} は1.75より大きいことが好ましくこの場合NAの増大に伴う露光光のコントラスト低下を防ぐことができる。

なお、液浸露光方法においては、フォトレジスト膜上にさらに液浸用上層膜を形成することができる。

【0045】

液浸用上層膜としては、露光光の波長に対して十分な透過性とフォトレジスト膜とインターミキシングを起こすことなくフォトレジスト膜上に保護膜を形成でき、さらに液浸露光時に使用される上記液体に溶出することなく安定な被膜を維持し、現像前に剥離することができる膜であれば使用することができる。この場合、該上層膜が現像液であるアルカリ液に容易に溶解する膜であれば現像時に剥離されることから望ましい。該液浸用上層膜は、同時に多重干渉防止機能を有することが好ましく、この場合、該液浸用上層膜の屈折率 n_{00} は以下に示す数式であることが好ましい。

$$n_{00} = (n_{1q} \times n_{RES})^{0.5}$$

ここで、 n_{1q} は液浸用液体の屈折率を、 n_{RES} はレジスト膜の屈折率をそれぞれ表す。
具体的には、 n_{00} は1.6～1.9の範囲であるのが好ましい。

上記液浸上層膜は、液浸上層膜用樹脂組成物をレジスト膜上にレジスト膜とインターミキシングしない溶剤に0.01～10%の固形分濃度で溶解した後、フォトレジスト膜の形成時と同様の方法により塗布、予備焼成を行なうことにより形成することができる。

【0046】

該フォトレジスト膜、または液浸用上層膜が形成されたフォトレジスト膜に本発明の液浸露光用液体を媒体として、所定のパターンを有するマスクを通して放射線を照射し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成する。この工程は、液浸露光を行ない、所定の温度で焼成を行なった後に現像する工程である。

液浸露光に用いられる放射線は、使用されるフォトレジスト膜およびフォトレジスト膜と液浸用上層膜との組み合わせに応じて、例えば可視光線；g線、i線等の紫外線；エキシマレーザ等の遠紫外線；シンクロトン放射線等のX線；電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線を選択使用することができる。特にArFエキシマレーザ（波長193nm）あるいはKrFエキシマレーザ（波長248nm）が好ましい。

また、レジスト膜の解像度、パターン形状、現像性等を向上させるために、露光後に焼成（以下、「PEB」という。）を行なうことが好ましい。その焼成温度は、使用されるレジスト等によって適宜調節されるが、通常、30～200℃程度、好ましくは50～150℃である。

次いで、フォトレジスト膜を現像液で現像し、洗浄して、所望のレジストパターンを形成する。

【実施例】

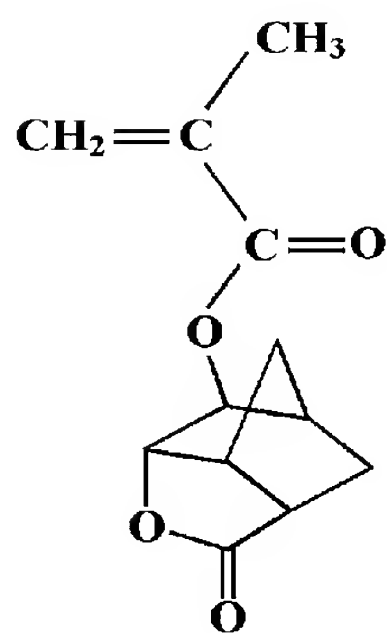
【0047】

本発明の液浸露光用液体を評価するために、以下に示す感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成した。また、その一部に以下に示す液浸用上層膜を形成した。この評価用レジスト膜を用いて液浸露光用液体としての特性（溶出試験、膜の溶解性試験、パターンニング評価）を測定した。

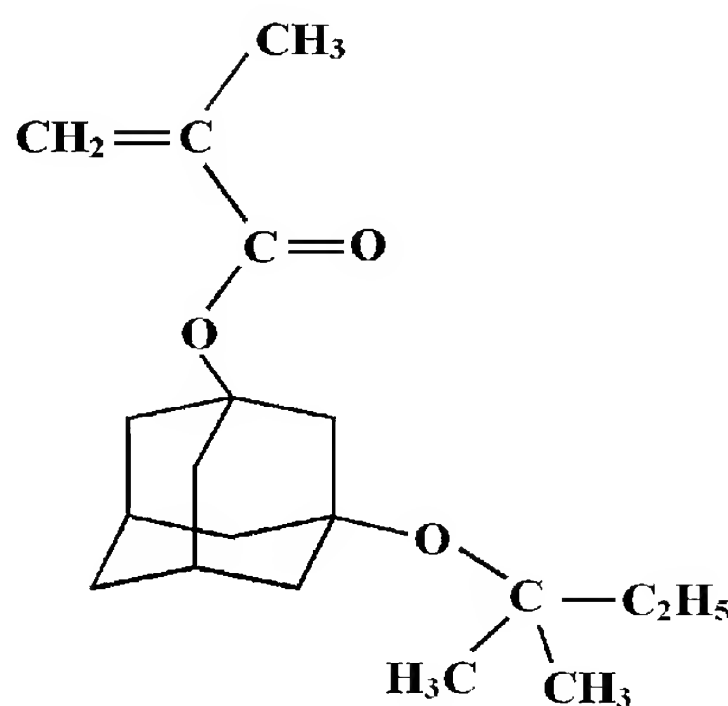
参考例1

感放射線性樹脂組成物に用いる樹脂を以下の方法で得た。

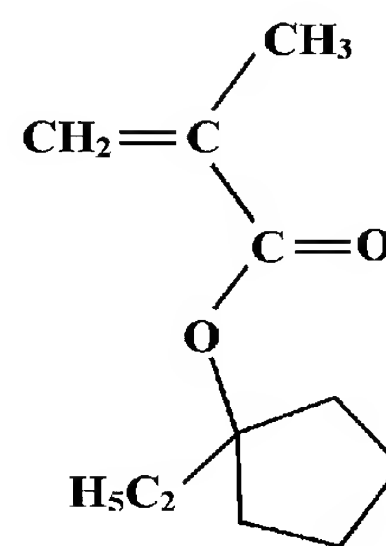
【化31】



(S1-1)



(S1-2)



(S1-3)

化合物（S1-1）39.85g（40モル％）、化合物（S1-2）27.47g（20モル％）、化合物（S1-3）32.68g（40モル％）を2-ブタノン200gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル4.13gを投入したモノマー溶液を準備し

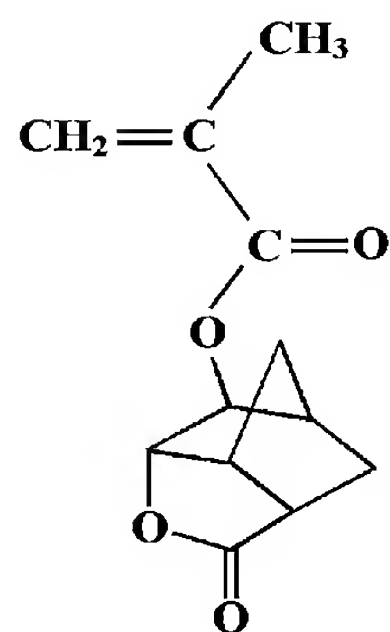
、100 gの2-ブタノン投入した1000 mlの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した上記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を5時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た（75 g、収率75重量%）。この重合体は分子量が10,300であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物（S1-1）、化合物（S1-2）、化合物（S1-3）で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が42.3：20.3：37.4（モル%）の共重合体であった。この重合体を樹脂（A-1）とする。

【0048】

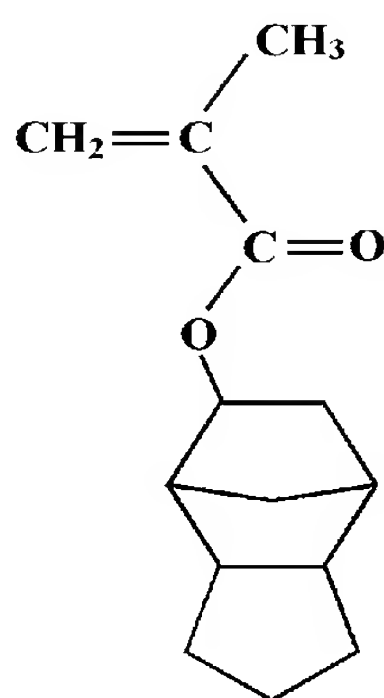
参考例2

感放射線性樹脂組成物に用いる樹脂を以下の方法で得た。

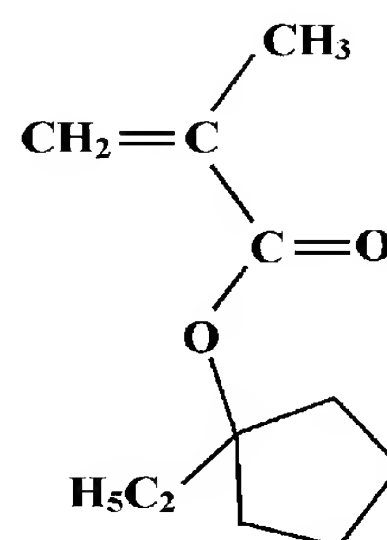
【化32】



(S2-1)



(S2-2)



(S2-3)

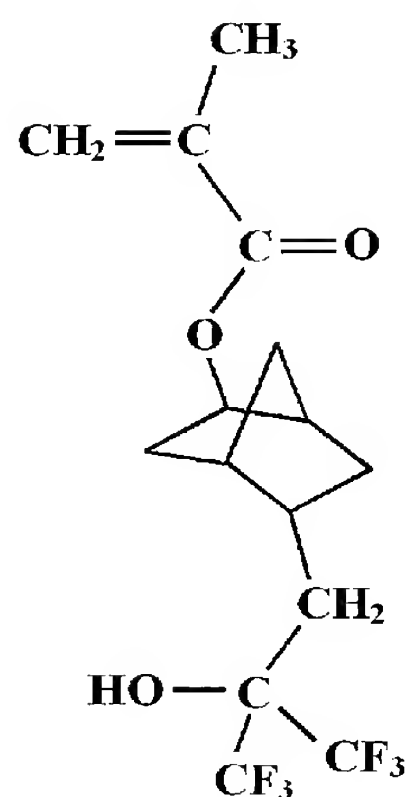
化合物（S2-1）53.92 g（50モル%）、化合物（S2-2）10.69 g（10モル%）、化合物（S2-3）35.38 g（40モル%）を2-ブタノン187 gに溶解した単量体溶液（1）、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）3.37 gを2-ブタノン64 gに溶解した溶液（2）を準備し、さらに2-ブタノンを15 g投入した1000 mlの三口フラスコに前に準備した単量体溶液（1）28.77 g、溶液（2）4.23 gを投入し、その後減圧置換法にて窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、15分後、単量体溶液（1）258.98 g、溶液（2）24.64 gを送液ポンプを用いて3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに4時間攪拌した。重合終了後、重合溶液は放冷することにより30℃以下に冷却した。反応終了後、溶液は放冷し30℃以下に冷却し、4000 gのイソプロピルアルコールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度2000 gのイソプロピルアルコールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た（85 g、収率85重量%）。この重合体は M_w が7,600であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物（S2-1）、化合物（S2-2）、化合物（S2-3）で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が53.1：8.5：38.4（モル%）の共重合体であった。この重合体を樹脂（A-2）とする。

【0049】

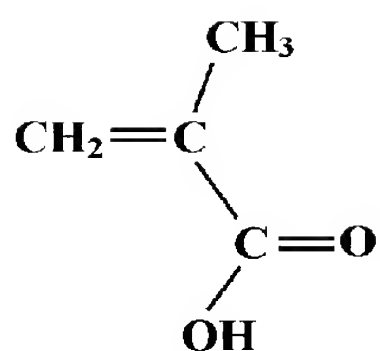
参考例3

液浸用上層膜を形成する樹脂を以下の方法で得た。

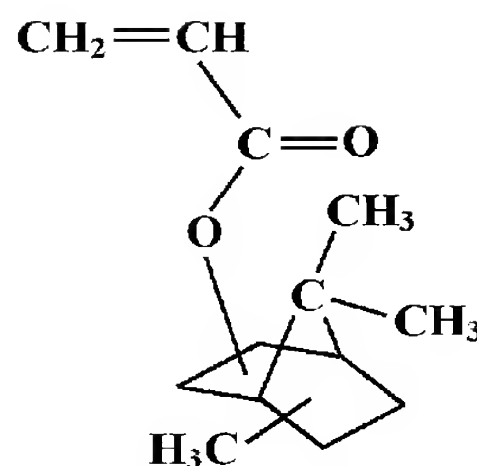
【化 3 3】



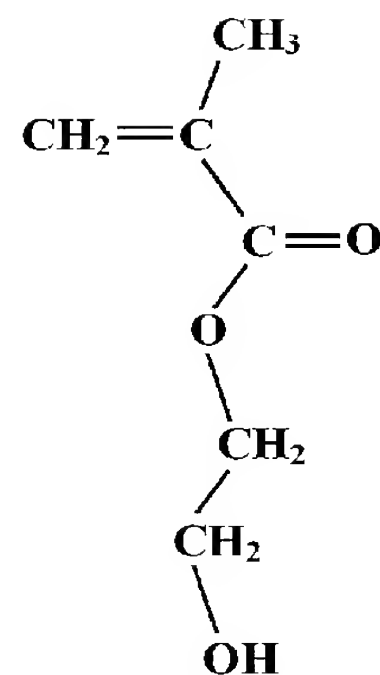
(S3-1)



(S3-2)



(S3-3)



(S3-4)

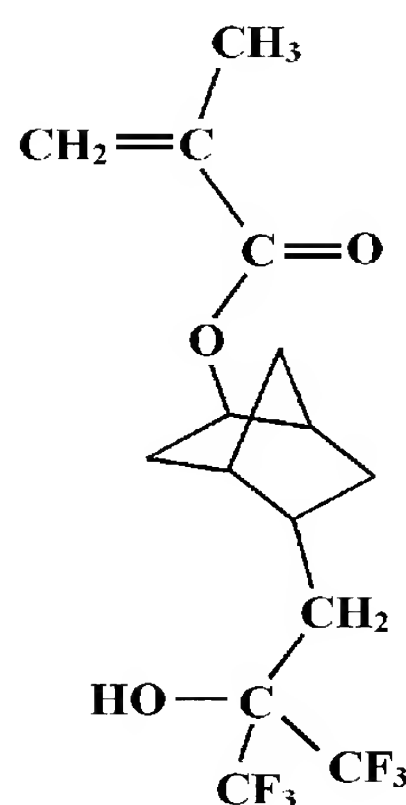
化合物 (S3-1) 50 g、化合物 (S3-2) 5 g、化合物 (S3-3) 25 g、化合物 (S3-4) 20 g、およびアゾビスイソ吉草酸メチル 6.00 g をメチルエチルケトン 200 g に溶解し、均一溶液としたモノマー溶液を準備した。そして、メチルエチルケトン 100 g を投入した 1000 ml の三口フラスコを 30 分窒素パージした。窒素パージ後、フラスコ内を攪拌しながら 80℃ に加熱し、事前に調製した上記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて、10 ml / 5 分の速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点として、重合を 5 時間実施した。重合終了後、反応溶液を 30℃ 以下に冷却し、次いで該反応溶液をヘプタン 2000 g 中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末をヘプタン 400 g と混合してスラリーとして攪拌する操作を 2 回繰り返して洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥して、白色粉末の樹脂 (E-1) を得た (89 g、収率 89 重量%)。樹脂 (E-1) は、Mw が 7,300 であった。

【0050】

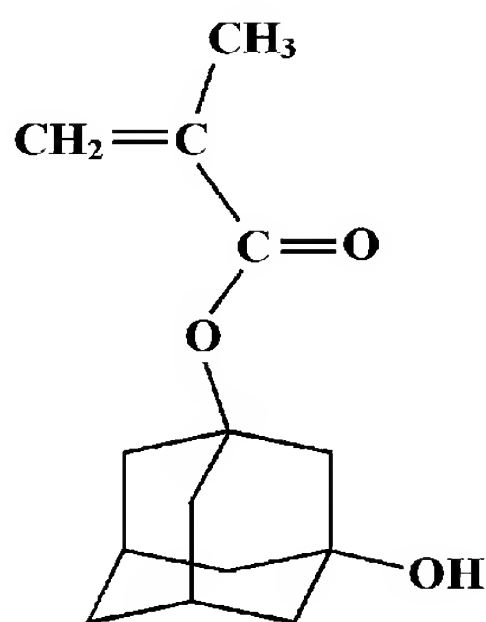
参考例 4

液浸用上層膜を形成する樹脂を以下の方法で得た。

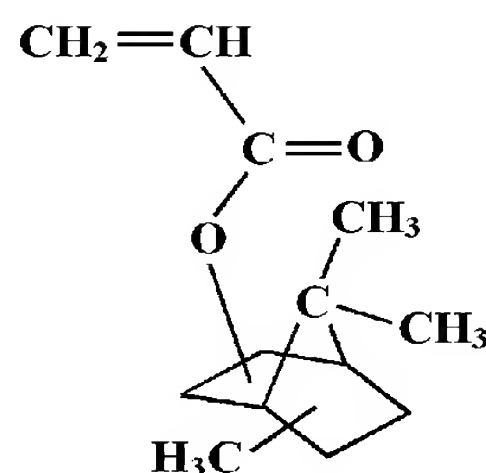
【化 3 4】



(S4-1)



(S4-2)



(S4-3)

単量体として、化合物 (S4-1) 70 g、化合物 (S4-2) 20 g および化合物 (S4-3) 10 g を用いる以外は、参考例 3 と同様にして白色粉末の樹脂 (E-2) を得た (88 g、収率 88 重量%)。樹脂 (E-2) は、Mw が 6,800 であった。

【0051】

参考例 5

感放射線性樹脂組成物を以下の方法で得た。

表 5 に示す樹脂、酸発生剤、酸拡散制御剤、溶剤を混合、均一溶液とした後、孔径 2 0 0 n m のメンブランスフィルターでろ過することにより感放射線性樹脂組成物（F 1 ～F 3 ）を調製した。表 5 において、部は重量基準である。

なお、用いた酸発生剤（B）、酸拡散制御剤（C）、溶剤（D）を以下に示す。

酸発生剤（B）

B－1：4－ノナフルオローn－ブチルスルホニルオキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオローn－ブタンスルホネート、

B－2：トリフェニルスルホニウム・ノナフルオローn－ブタンスルホネート

酸拡散制御剤（C）

C－1：2－フェニルベンズイミダゾール

溶剤（D）

D－1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【表 5】

感放射線性樹脂組成物	樹脂(A) (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤(C) (部)	溶剤(D) (部)
F-1	A-1(100)	B-1(2.5)	C-1(0.2)	D-1(750)
F-2	A-2(100)	B-1(2.5)	C-1(0.2)	D-1(750)
F-3	A-2(100)	B-2(2.5)	C-1(0.2)	D-1(750)

【 0 0 5 2 】

参考例 6

液浸用上層膜組成物を以下の方法で得た。

表 6 に示す樹脂、溶剤を混合して均一溶液とした後、孔径 2 0 0 n m のメンブランスフィルターでろ過することにより液浸用上層膜組成物（G 1 および G 2 ）を調製した。表 6 において、n－B u O H はノルマルブタノールを表し、部は重量基準である。

【表 6】

上層膜組成物	樹脂(E) (部)	溶剤 (部)
G-1	E-1(1)	n-BuOH (99)
G-2	E-2(1)	n-BuOH (99)

【 0 0 5 3 】

参考例 7

評価用レジスト膜（H－1～H－5）を以下の方法で得た。

8 インチシリコンウエハ上に、スピコート、P B（9 0℃、6 0 秒）により下層反射防止膜 A R C 2 9（ブルーワサイエンス社製）の塗布を行ない、膜厚 7 7 n m の塗膜を形成した後、同条件で表 7 に示す感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜（膜厚 2 0 5 n m）を形成した（H－1～H－3）。

また、上記と同様の方法で感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜（膜厚 2 0 5 n m）を形成した後、このレジスト膜上に、表 7 に示す液浸用上層膜組成物をスピコート、P B（1 3 0℃、9 0 秒）により膜厚 3 2 n m の上層膜を形成した（H－4 および H－5）。

【表 7】

レジスト膜	感放射線性樹脂組成物	上層膜組成物
H-1	F-1	-
H-2	F-2	-
H-3	F-3	-
H-4	F-1	G-1
H-5	F-1	G-2

【0054】

実施例 1

市販のtrans-デカリン（trans-デカヒドロナフタレン）を以下の方法で精製することにより液浸露光用液体を得た。

市販trans-デカリン（東京化成社製；光路長1mm換算の193nmの透過率が10%以下）100mlをガラスコーティングしたスターラーチップが入った200mlのなすフラスコに投入し、20mlの濃硫酸（和光純薬品）を入れ、スターラーチップの回転速度を500-1000rpmに設定して20分間25℃で攪拌した。その後分液により濃硫酸を除去し、上記の操作を3回行なった。その後、分離した有機層を脱イオン水50mlで1回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で3回洗浄した。その後有機層を純水で3回洗浄した。この時点でpHは7（中性）を示していることを確認した。その後硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥後デカンテーションにより硫酸マグネシウムを除去し、圧力10mmHgで長さ20cmのウィッドマー型精留等を備え付けた蒸留装置で減圧蒸留を行ない10mlのフラクションを16本を回収した。各フラクションの193nmにおける吸光度を測定（測定条件は上記段落【0037】の条件による）したところ光路長1mm換算で透過率が93%以上である留分が12本あり、合計120mlの光路長1mm換算透過率90%以上のtrans-デカリンを得た。なお、各フラクションは減圧脱気を行ない窒素置換を行なったガラス容器中で保存した。容器封入直後の化合物の純度をガスクロマトグラフィーにより分析したところ純度が99.2%であった。

また、市販trans, cis-mixtureデカリンおよび市販cis-デカリンを上記の方法で精製を行なった。

【0055】

実施例 2

市販のex-テトラヒドロジシクロペンタジエンを以下の方法で精製することにより液浸露光用液体を得た。

市販ex-テトラヒドロジシクロペンタジエン（東京化成社製、光路長1mm換算の193nmの透過率が10%以下）100mlをガラスコーティングしたスターラーチップが入った200mlのなすフラスコに投入し、氷水浴で内温を5℃に冷却した後20mlの濃硫酸（和光純薬品）を入れ、スターラーチップの回転速度を500-1000rpmに設定して20分間25℃で攪拌した。その後分液により濃硫酸を除去し、上記の操作を3回行なった。その後、分離した有機層を脱イオン水50mlで1回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で3回洗浄した。その後有機層を純水で3回洗浄した。この時点でpHは7（中性）を示していることを確認した。その後、硫酸マグネシウムを用い有機層を乾燥しデカンテーションにより硫酸マグネシウムを除去した。この時点で得られた91mlの液体を30分窒素バブリングし、193nmにおける透過率を測定（測定条件は上記段落【0037】の条件による）したところ、光路長1mm換算で87.7%であった。なお、本液体は脱気後、窒素置換したガラス容器中で保存した。容器封入直後の化合物の純度をガスクロマトグラフィーにより分析したところ純度が99.4%であった。

【0056】

実施例 3～実施例 13、および比較例 1～比較例 2

上記評価用レジスト膜を用いて、本発明の液浸露光用液体を、溶出試験、膜の溶解性試験、パターンニング評価（浸漬パターンニング評価、2光速干渉露光機による液浸露評価）により評価した。結果を表8に示す。なお、屈折率の波長依存性は、表3に示すように、波長が短くなるに従い高い屈折率値となる相関関係にある。このため、D線（波長589nm）における屈折率を測定することで短波長における屈折率を予測することが可能である。特に本発明の液浸露光用液体は表1に示すデカリンと化学的に類似の構造を有するので、D線（波長589nm）における屈折率から予測できる。そのため、D線（波長589nm）における屈折率を示した。いずれも純水の屈折率よりも高い値を示した。

なお、実施例1および実施例2で得られた以外の本発明の液浸露光用液体は、実施例1の方法に準じて精製したものである。

【0057】

(1) 溶出試験

上記の評価用レジスト膜を塗布したウエハを300mlの表8に示す液浸露光用液体に30秒浸漬させた後、ウエハを取り出し、残存する液浸露光用液体中の不純物の有無をHPLC（島津製作所製、カラムInertsil ODS-3（内径10mm×長さ250mm）、展開溶剤：アセトニトリル／水＝80／20、検出器：UV@205nm, 220nm, 254nm, 試料注入量4μm）を用いて測定した。この際、いずれかひとつの検出器で検出限界以上の不純物が確認された場合、溶出試験結果×、検出限界以上の不純物が確認されなかった場合、溶出試験結果○とした。

(2) 膜の溶解性試験

上記の評価用レジスト膜を塗布したウエハの初期膜厚さを測定した後、300mlの表6に示す液浸露光用液体に30秒間浸漬させた後、再び膜厚測定を行なった。このとき、膜厚さの減少量が初期膜厚の0.5%以内であれば液浸露光用液体がレジスト膜を溶解しないと判断して「○」、0.5%以上であれば液浸露光用液体がレジスト膜を溶解すると判断して「×」とした。

(3) パターニング評価試験

パターニング評価試験（1）

上記の評価用レジスト膜を塗布したウエハに対して、ArF投影露光装置S306C（ニコン（株）社製）で、NA：0.78、シグマ：0.85、2／3Annの光学条件にて露光（露光量30mJ／cm²）を行ない、その後、CLEAN TRACK ACT8ホットプレートにてPEB（130℃、90秒）を行ない、同CLEAN TRACK ACT8のLDノズルにてパドル現像（現像液成分、2.38重量%テトラヒドロアンモニウムヒドロキシド水溶液）（60秒間）、超純水にてリンス、次いで4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした（現像後基板A）。その後、上記パターニングされた現像後基板Aを表8に示す液浸露光用液体に30秒間浸漬させた後、上記と同様の方法でPEB、現像、リンスを行ない現像後基板Bを得た。現像後基板Aおよび同Bを走査型電子顕微鏡（日立計測器（株）社製）S-9360で90nmライン、90nmスペースのマスクパターンに該当するパターンを観察した。このとき、目視で現像後基板Aと同Bとについて同じ形状のレジストパターンが得られた場合を「○」、良好なパターンが得られなかった場合を「×」とする。「－」は評価していないことを表す。

パターニング評価試験（2）

パターニング評価実験（1）と同様の条件で露光を行なったウエハを液浸用液体に30秒浸漬させ、上記と同様の方法でPEB、現像、リンスを行ない現像後基板Cを得た。このとき、目視で基板Aと同Cとについて同じ形状のレジストパターンが得られた場合を「○」、同じ形状のパターンが得られなかった場合を「×」とする。「－」は評価していないことを表す。

(4) 接触角測定実験

上記レジスト膜H2、H4、H5上に対するtrans-デカリンの接触角の測定をKrusS製、Mode IDS A10L2Eを用いて行なった（測定法Ellipse（tangent1）法。結果を表9に記す。

(5) 2光束干渉を用いた露光実験

下層反射防止膜の膜厚を29nm、レジスト-膜厚を100nm（45nm用）60nm（35nm用）にした以外はレジスト膜H2と同様の方法で作った評価用レジスト膜を塗布したウエハに対して、2光束干渉型ArF液浸用簡易露光装置（キャノン製45nm1L／1S用、ニコン（株）社製、35nm1L／1S用、TE偏光露光使用）のレンズ、ウエハ間（ギャップ0.7mm）に上記精製後液浸用液体を挿入して露光を行ない、その後、ウエハ上の液浸用液体空気乾燥により除去し、本ウエハをCLEAN TRACK ACT8ホットプレートにてPEB（115℃、90秒）を行ない、同CLEAN TRACK ACT8のLDノズルにてパドル現像（現像液成分、2.38重量%テトラヒドロアンモニウムヒドロキシド水溶液）（60秒間）、超純水にてリンスを行ない現像後基

板を走査型電子顕微鏡（日立計測器(株)社製）S－9360でパターンを観察した。このとき、所望の寸法のL／S（1L／1S）の良好なレジストパターンが得られた場合を「○」、良好なパターンが得られなかった場合を「×」とする。結果を表10に記す。

【表 8】

		液浸露光用液体			レジスト膜	溶出試験 結果	膜の溶解性 試験	パターンング評価試験	
		名称	屈折率					試験 (1)	試験 (2)
			193nm	589nm					
実施例	3	cis－デカリン	1.64	1.48	H1	○	○	○	○
	4	cis－デカリン	1.64	1.48	H2	○	○	○	○
	5	cis－デカリン	1.64	1.48	H3	○	○	○	○
	6	cis－デカリン	1.64	1.48	H4	○	○	○	○
	7	cis－デカリン	1.64	1.48	H5	○	○	○	○
	8	trans－デカリン	—	1.47	H4	○	○	○	○
	9	スピロ[5.5]ウンデカン	—	1.48	H4	○	○	○	○
	10	exo-テトラヒドロジシクロペンタジエン	—	1.49	H1	○	○	○	○
	11	5-シラシクロ[4.4]ノナン	—	1.49	H4	○	○	○	○
	12	1-エチルアダマンタン	—	1.50	H1	○	○	○	○
13	1,1,1-トリシクロヘプチルメタン	—	1.51	H1	○	○	○	○	
比較例	1	純水	1.44	1.34	H1	×	○	○	×
	2	ヨウ化メチレン	—	—	H1	×	×	×	×

【表 9】

レジスト膜	接触角(度)
H2	23
H4	63.5
H5	64

【表 10】

液浸用液体	ハーフピッチ	パターン形状
trans－デカリン	45nm	○
trans－デカリン	35nm	○
exo－テトラヒドロジシクロペンタジエン	45nm	○
exo－テトラヒドロジシクロペンタジエン	35nm	○
cis,trans－デカリン	45nm	○
cis,trans－デカリン	35nm	○
cis－デカリン	45nm	○
cis－デカリン	35nm	○

【0058】

表8に示すように、本発明の液浸露光用液体は、純水よりも屈折率が大きく、式（1－1）～式（1－6）で表される化学構造を有するので、優れた解像度を示すとともにレジスト膜単体、または上層膜形成レジスト膜を溶解したり、膜成分を溶出させたり、生成したレジストパターン形状を変形させたりしない。

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明の液浸露光用液体は、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物であるので、液浸露光時にフォトレジスト膜を溶解せず、解像度、現像性等にも優れたレジストパターンを形成することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液浸露光方法において、屈折率が大きく、フォトリジスト膜あるいはその上層膜成分の溶出や溶解を防ぎ、レジストパターンの生成時の欠陥を抑えることができる液浸露光用液体およびその液体を用いた液浸露光方法の提供を目的とする。

【解決手段】 投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して露光する液浸露光装置または液浸露光方法に用いられる液体であって、該液体は、液浸露光装置が作動する温度領域において液状であり、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物である。

【選択図】 無

出願人履歴

0 0 0 0 0 4 1 7 8

20030901

名称変更

5 9 9 0 9 0 9 9 2

東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号

J S R 株式会社